

ORSAY
Série A,
n^o d'ordre
645

Paris 1970

Numéro d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O.4367

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves LARHER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE
DES PHASES PHYSISORBEES PAR ANALYSE THERMODYNAMIQUE
DES ISOTHERMES A MARCHES DU KRYPTON, DU XENON,
DE L'ARGON ET DU METHANE SUR LA FACE DE CLIVAGE
D'HALOGENURES A STRUCTURE LAMELLAIRE

Soutenue le 22 mai 1970 devant la Commission d'Examen

MM. DODÉ

Président

MAGAT
DUVAL
MASSIGNON

Examineurs

ORSAY

Série A,
n^o d'ordre
645

Numéro d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O.4367

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yves LARHER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE
DES PHASES PHYSISORBEES PAR ANALYSE THERMODYNAMIQUE
DES ISOTHERMES A MARCHES DU KRYPTON, DU XENON,
DE L'ARGON ET DU METHANE SUR LA FACE DE CLIVAGE
D'HALOGENURES A STRUCTURE LAMELLAIRE

Soutenue le 22 mai 1970 devant la Commission d'Examen

MM. DODÉ

Président

MAGAT

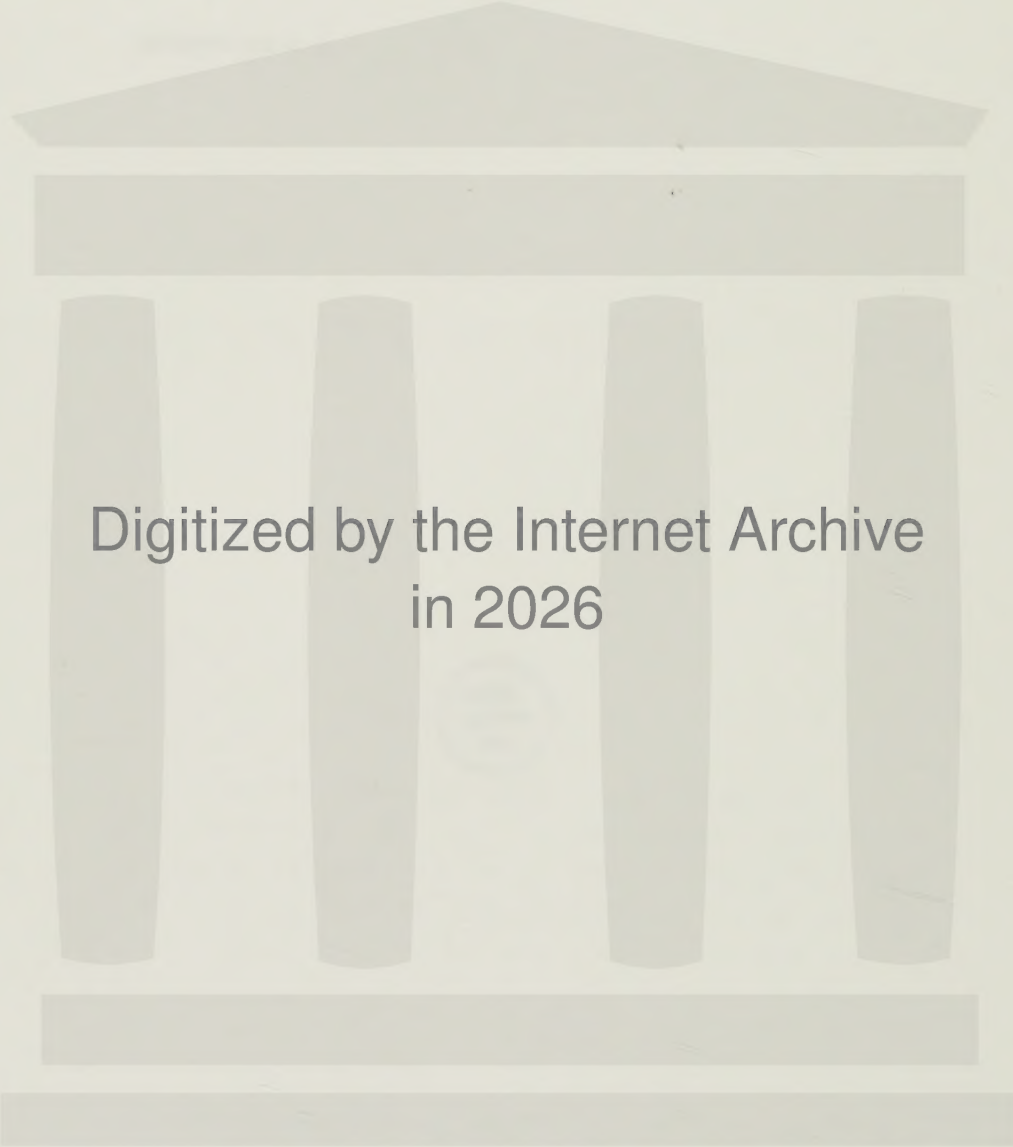
DUVAL

MASSIGNON

Examineurs



A mes parents



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551520_0028

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay dans le Service de Chimie Physique.

Je remercie le Chef de ce Service, Monsieur H. HERING, et son Adjoint, Monsieur J. SUTTON, d'avoir bien voulu m'accorder leur confiance pour poursuivre des recherches dans un domaine en marge de leurs préoccupations principales, et de m'avoir fait bénéficier de leur expérience au cours de fréquentes réunions de travail.

Je remercie Monsieur X. DUVAL, Professeur à Nancy, avec qui j'ai eu de nombreuses et intéressantes discussions. Ses commentaires pertinents, ses conseils avisés et ses encouragements m'ont été des plus précieux. Je remercie également son principal collaborateur dans le domaine de l'adsorption physique, Monsieur A. THOMY, avec qui je poursuis depuis quelques années un dialogue fructueux. Je lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu lire et corriger le manuscrit de ma thèse.

Je suis très honoré que Monsieur le Professeur M. DODE, qui m'enseigna la thermodynamique alors que j'étais étudiant, ait accepté de diriger ma thèse. Par sa présentation originale du second principe, il a largement contribué à me faire aimer une discipline qui a la réputation d'être ingrate, mais qui peut constituer un outil intéressant dans l'investigation de la structure de la matière.

Je remercie Monsieur le Professeur M. MAGAT et Monsieur D. MASSIGNON, Chef du Service de Chimie Physique, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Je remercie enfin Monsieur P. MAURICE pour l'aide constante qu'il m'a apportée au cours de l'exécution de ce travail, ainsi que Madame MAU, qui, avec célérité, a assuré la tâche ingrate de dactylographier le manuscrit.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	9
CHAPITRE 1 - THERMOSTATIQUE DE L'ADSORPTION SUR LES SURFACES SOLIDES	11
1.1. Introduction	11
1.2. Définition de la phase adsorbée dans le cadre de MTE	11
1.3. Transformations de Legendre	13
1.4. Règle des phases	14
1.5. Information thermodynamique contenue dans un réseau d'isothermes d'adsorption	16
1.6. Formules pratiques pour la détermination de l'énergie et de l'entropie d'adsorption à partir d'un réseau d'isothermes.	17
1.7. Interprétation moléculaire de l'information contenue dans un réseau d'isothermes d'adsorption	19
1.8. Remarque sur une autre définition de la phase adsorbée	21
CHAPITRE 2 - TRANSITIONS DU PREMIER ORDRE EN PHASE ADSORBEE - ISOTHERMES A MARCHES	23
2.1. Généralités	23
2.2. Condensation bidimensionnelle. Théorie de la quasi-couche	24
2.3. Transition d'une phase dense à une phase dense	27
2.4. Conclusion	28
CHAPITRE 3 - HISTORIQUE DU PROBLEME DES ISOTHERMES A MARCHES SUR LE GRAPHITE ET LES ADSORBANTS A STRUCTURE LAMELLAIRE	29
CHAPITRE 4 - PREPARATION D'ADSORBANTS A SURFACE UNIFORME	33
4.1. Structure et propriétés des halogénures utilisés comme adsorbants	33

4.2.	Essais d'obtention d'adsorbants à surface uniforme par traitement thermique d'échantillons à surface non uniforme	34
4.3.	Préparation d'adsorbants à surface uniforme par sublimation dans un courant rapide de gaz inerte	36
4.4.	Préparation de l'iodure de plomb par précipitation à partir d'une solution aqueuse saturée chaude	41
4.5.	Conclusion	42
CHAPITRE 5 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES		43
5.1.	Mesure des pressions et des quantités adsorbées	43
5.1. a.	Appareil à manomètre en U à huile Apiezon B	43
5.1. b.	Jauge de MacLeod modifiée	45
5.1. c.	Mesure des quantités adsorbées	51
5.2.	Mesure des températures : cryostat et thermomètre	53
CHAPITRE 6 - TENSIONS DE VAPEUR DU KRYPTON ET DU XENON		57
6.1.	Généralités	57
6.2.	Tension de vapeur du krypton	57
6.3.	Tension de vapeur du xénon	62
CHAPITRE 7 - RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION		63
7.1.	Introduction	63
7.2.	Utilisation pratique des formules du chapitre 2	63
7.3.	Condensation bidimensionnelle du krypton en première couche sur NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , PbI_2 . Insuffisance de la formule de Singleton et Halsey	66
7.4.	Condensation bidimensionnelle du krypton en première couche sur CdI_2 et PbI_2 . Structure de la couche adsorbée	68
7.5.	Influence du relief de l'adsorbant sur la structure de la couche adsorbée	77
7.6.	Condensation bidimensionnelle du krypton en première couche sur NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 . Structure de la couche adsorbée	82
7.7.	Condensation bidimensionnelle du xénon en première couche sur NiCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 . Structure de la couche adsorbée	85
7.8.	Condensation bidimensionnelle en première couche de l'argon sur CdCl_2 et du méthane sur NiCl_2	89
7.9.	Energie d'interaction entre adsorbat et adsorbant	89
7.10.	Température critique de condensation bidimensionnelle	96
7.11.	Remarques sur le concept de quasi-couche	104

7.12.	Condensation bidimensionnelle du krypton et du xénon en deuxième et troisième couches sur divers absorbants	107
7.13.	Densités des diverses phases adsorbées sur la face de clivage d'halogénures à structure lamellaire	114
7.14.	Dédoublément des marches sur PbI_2 et NiCl_2	118
CHAPITRE 8 - IMPORTANCE DES ISOTHERMES A MARCHES EN ADSORPTION PHYSIQUE		121
BIBLIOGRAPHIE		131

PRINCIPALES NOTATIONS

Grandeurs extensives :

S	entropie
U	énergie interne
V	volume
A	aire
N	nombre de moles

Grandeurs intensives :

T	température
p	pression volumique
Φ	pression superficielle
μ	potentiel chimique

Potentiels thermodynamiques autres que U et S :

H	$= U + p V$	enthalpie en phase volumique
H	$= U + \Phi A$	enthalpie en phase adsorbée
F	$= U - T S$	énergie libre de Helmholtz
Ω	$= - \Phi A$ (ou $- p V$)	grand potentiel
G	$= U + p V$ (ou $+ \Phi A$) $- T S$	énergie libre de Gibbs

Densité des grandeurs extensives :

s	$= S/N$	entropie molaire
u	$= U/N$	énergie interne molaire
h	$= H/N$	enthalpie molaire
v	$= V/N$	volume molaire
Γ	$= N/A$	concentration superficielle

Indices supérieurs :

- (g) phases gazeuses
- (s) phases solides
- (a) phases adsorbées. Dans le cas où deux phases adsorbées sont en équilibre cet indice a été omis afin de ne pas trop alourdir l'écriture

- (n) nⁱème couche adsorbée
 (∞) Plan (111) de l'adsorbat solide

Coefficients thermostatiques :

- c_p chaleur spécifique molaire à pression constante
 α coefficient de dilatation thermique
 χ coefficient de compressibilité isotherme

Notations diverses :

- σ entropie molaire d'un gaz parfait pour la pression unité ($s^{(g)} = \sigma - R \log p$)
 d distance entre deux atomes d'adsorbat dans le plan (111) d'adsorbat solide
 a distance entre deux ions halogènes dans le plan de clivage
 r_1 distance moyenne entre deux atomes dans la couche adsorbée ($r_1^0 = d$)
 i incompatibilité dimensionnelle des réseaux de l'adsorbat et de l'adsorbant
 ($i = \frac{a-d}{d}$)
 $u_{||}$ et $s_{||}$ énergie et entropie d'interaction latérale
 $u_{\perp}$ et $s_{\perp}$ énergie interne et entropie d'interaction perpendiculaire

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE
DES PHASES PHYSISORBEES PAR ANALYSE THERMODYNAMIQUE
DES ISOTHERMES A MARCHES DU KRYPTON, DU XENON,
DE L'ARGON ET DU METHANE SUR LA FACE DE CLIVAGE
D'HALOGENURES A STRUCTURE LAMELLAIRE**

INTRODUCTION

Les phénomènes superficiels constituent un domaine de recherches extrêmement vaste. D'une part les interphases que le physico-chimiste est amené à considérer sont de natures très variées (solide-gaz, liquide-gaz, liquide-liquide, solide-liquide) ; d'autre part leur étude met en jeu la plupart des techniques utilisées pour l'investigation des phases volumiques avec souvent d'ailleurs un accroissement de difficulté considérable.

Dans ce vaste domaine notre travail est délimité : d'une part par son objet qui est l'étude de l'interphase gaz-solide, plus précisément celle des phases physisorbées et de leurs transitions sur les faces de clivage d'halogénures à structure lamellaire ; d'autre part par la technique expérimentale utilisée qui est simplement la détermination volumétrique d'isothermes d'adsorption à diverses températures.

Comme il s'agit là de mesures macroscopiques d'équilibre, il est logique que la thermostatique (thermodynamique d'équilibre) joue un rôle fondamental dans l'analyse de nos résultats. C'est pourquoi nous allons consacrer le premier chapitre de notre thèse à la thermostatique des phases physisorbées sur les solides. Nous le faisons avant même de définir de façon détaillée l'objectif de notre travail afin de disposer d'un langage plus rigoureux. On sait en effet (TISZA 1963, REVUZ 1963) que dans tout système déductif un certain nombre de concepts, appelés primitifs, ne sont pas définis synthétiquement, mais analytiquement, c'est-à-dire par l'ensemble des règles précisant leur utilisation (les postulats). On ne peut donc s'exprimer dans un langage logique rigoureux qu'une fois introduit un système déductif cohérent. Cette procédure est particulièrement utile en thermodynamique, où la correspondance entre le concept le plus important, l'entropie, et la réalité empirique est loin d'être évidente.

CHAPITRE 1

THERMOSTATIQUE DE L'ADSORPTION SUR LES SURFACES SOLIDES

1.1 - INTRODUCTION

Bien que les bases modernes de la thermostatique des systèmes superficiels aient été établies par GIBBS dans son mémoire fondamental "Equilibrium of Heterogeneous Substances" publié de 1875 à 1878, il a fallu attendre les années 1945-1950 pour que soit faite une étude détaillée et presque complète de la thermostatique de l'adsorption sur les surfaces solides (HILL 1949, 1950, 1952 ; EVERETT 1950). Cette étude, essentiellement due à HILL, est rigoureuse, mais ne se situe absolument pas dans la perspective gibbsienne d'une description des systèmes physico-chimiques macroscopiques par un ensemble de phases. Ainsi l'accent mis sur l'analogie entre le problème de l'adsorption et celui des solutions, qui en définitive est purement formelle (LARHER, 1965), contribue à l'en écarter délibérément, et obscurcit notablement la situation. Pour nous, dont les études expérimentales concernent des équilibres de phases, la nécessité d'un retour à la théorie gibbsienne s'est faite vivement sentir. Il était tentant de l'opérer dans le cadre de l'exposé axiomatique qu'en a donné TISZA (1961) et qu'avec lui nous désignerons par MTE, une abréviation pour Macroscopic Thermodynamics of Equilibrium. Nous avons déjà consacré un mémoire à ce sujet (LARHER 1965). Il se trouve que l'extension de cette théorie aux problèmes de l'adsorption physique n'en modifie pas la structure, dont l'étude ici sera, de ce fait, à peine esquissée. Par contre, nous porterons toute notre attention sur la signification physique des concepts et des postulats, et enfin nous établirons à partir de la base axiomatique les résultats essentiels à l'analyse de notre travail expérimental.

1.2 - DEFINITION DE LA PHASE ADSORBÉE DANS LE CADRE DE MTE

En thermodynamique chimique la phase homogène joue un rôle fondamental. Dans une première étape la matière est décrite par un ensemble de phases homogènes volumiques. Même dans le cadre macroscopique de la thermodynamique, il ne s'agit là que d'une représentation approchée de la réalité. Elle ne rend compte ni des phénomènes de tension superficielle, ni des phénomènes d'adsorption. Toutefois, en physico-chimie, tant que l'on ne s'intéresse pas à la forme des phases et que la matière superficielle est négligeable par rapport à la matière volumique, cette représentation est très convenable. Mais une extension de la thermostatique devient nécessaire dès que l'on s'intéresse aux phénomènes superficiels. Ceux-ci se présentent sous des aspects très divers, et une extension de la thermostatique prétendant les englober tous, bien que ne présentant pas de difficultés

de principe, serait laborieuse. Ici nous n'envisagerons que le problème particulier qui nous intéresse, à savoir la physisorption sur les surfaces solides.

Puisque des phases homogènes volumiques ne suffisent plus pour décrire la matière macroscopique, il est naturel d'introduire le concept de phase homogène superficielle. Pour ce faire, nous disposons des grandeurs d'excès qui apparaissent dans l'établissement d'un bilan des grandeurs extensives : énergie interne U , volume V , quantité de matière N . Dans le cas d'un gaz adsorbable ($U^{(g)}$, $V^{(g)}$, $N^{(g)}$) sur la surface d'un solide inerte ($U^{(s)}$, $V^{(s)}$) ce bilan s'écrit :

$$U = U^{(s)} + U^{(g)} + U^{(a)} \quad (1.1)$$

$$V = V^{(s)} + V^{(g)} \quad (1.2)$$

$$N = N^{(g)} + N^{(a)} \quad (1.3)$$

Les grandeurs non indicées se rapportent au système global. Les grandeurs d'excès $U^{(a)}$, $N^{(a)}$, ainsi que l'aire A de la surface adsorbante constituent un ensemble de paramètres extensifs appropriés pour la définition de la phase adsorbée. Nous postulons pour toute phase adsorbée l'existence d'une fonction entropie.

$$S^{(a)} = S^{(a)}(U^{(a)}, A, N^{(a)}) \quad (1.4)$$

continûment différentiable, homogène du premier ordre, et contenant toute l'information thermostatique sur cette phase. La relation (4) sera appelée équation primitive fondamentale de la phase.

La propriété d'invariants additifs des grandeurs extensives joue un rôle important en thermostatique. C'est grâce à elle que le second principe entraîne l'uniformité des paramètres intensifs à l'équilibre, aussi bien dans les systèmes monophasés que polyphasés en l'absence de champs extérieurs. Pour les paramètres autres que A , nous avons admis cette propriété en écrivant les relations (1), (2) et (3). L'additivité de l'énergie appelle quelques commentaires. En thermostatique des phases volumiques elle est justifiée par le caractère à courte portée des forces intermoléculaires et la nature macroscopique des phases. Ici au contraire il convient de remarquer qu'il y a un certain arbitraire à attribuer à la phase adsorbée toute l'énergie d'excès. Elle n'appartient pas plus a priori à l'adsorbant qu'au gaz adsorbé. Nous convenons de l'affecter à la phase adsorbée ainsi d'ailleurs que les variations de l'énergie superficielle du solide provoquées par l'adsorption, l'énergie $U^{(s)}$ apparaissant dans (1) étant relative à l'adsorbant sous vide. L'entropie dont l'additivité à l'équilibre est une conséquence du second principe (TISZA, 1961) est passible des mêmes remarques que l'énergie. Cette convention concernant la définition de la phase adsorbée ne peut se justifier que par sa simplicité et le caractère opérationnel qu'elle confère au concept de phase adsorbée, ainsi que nous le verrons dans la suite de l'exposé.

Il nous faut maintenant examiner l'invariance et l'additivité de l'aire des surfaces adsorbantes. Dans une étude générale des phénomènes superficiels, la propriété d'invariance pour les surfaces ne pourrait être postulée : par exemple, dans l'étude des formes d'équilibre des cristaux, il serait nécessaire de considérer des créations et des disparitions de surfaces. Par contre, en adsorption physique sur les surfaces solides, cette propriété est une très bonne approximation, les changements de surface par suite des variations de la température ou de la quantité adsorbée restant généralement très faibles, ainsi d'ailleurs que ceux du volume $V^{(s)}$ de l'adsorbant. La raison en est que, presque toujours, les énergies d'interaction adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant sont considéra-

blement plus faibles que l'énergie d'interaction entre atomes d'adsorbant. Notre définition de la phase adsorbée n'exclut nullement une déformation microscopique (de l'ordre des dimensions moléculaires) de l'adsorbant. Par contre, si l'on voulait tenir compte de déformations macroscopiques, il deviendrait nécessaire de faire dépendre l'énergie superficielle d'un nouveau paramètre (FLOOD et FAHRAN, 1963).

La propriété d'invariance de l'aire de la surface adsorbante étant admise, voyons ce que l'on peut dire de celle d'additivité. Il paraît assez naturel de ne l'admettre que pour une surface homogène, c'est-à-dire dont deux plages macroscopiques distinctes ont les mêmes propriétés. Nous verrons dans la suite qu'une hypothèse moins restrictive conduirait à des conclusions erronées. La première conséquence qui en résulte est, qu'à l'équilibre, la pression superficielle

$$\Phi = - \left(\frac{\partial U^{(a)}}{\partial A} \right) S^{(a)}, N^{(a)} \quad (1.5)$$

ne sera constante que sur une surface homogène, tandis qu'à chaque surface homogène différente correspondra une pression superficielle distincte. Pour qu'une surface soit homogène, il est évidemment nécessaire que la phase volumique sous-jacente le soit. Mais cette condition ne suffit pas. Ainsi un cristal est le plus souvent limité par plusieurs faces cristallographiques différentes. Chacune constitue une surface homogène. Dans le cas particulier où l'homogénéité résulte de l'invariance de la surface dans les opérations du groupe de translation caractérisant la face cristalline, on utilise aussi le qualificatif d'uniforme. On dira, par exemple, d'un cristal limité par un seul type de face cristallographique qu'il a une surface uniforme. Notre travail expérimental est consacré à l'étude de l'adsorption sur de telles surfaces, qui présentent sur les surfaces simplement homogènes de nombreux avantages, notamment celui d'avoir une structure bien définie.

Puisque les grandeurs extensives qui la définissent sont des invariants additifs, la phase adsorbée aura les mêmes propriétés formelles que la phase volumique. De ce fait, son introduction, qui enrichit MTE d'un nouveau concept, laisse par contre inchangée sa structure logique. Il n'est donc pas utile de reprendre ici l'énoncé complet de la base axiomatique de MTE, ni d'en déduire les conséquences les plus immédiates. Nous considérerons ces dernières comme acquises et développerons seulement celles nécessaires à l'analyse de nos résultats expérimentaux, c'est-à-dire à l'étude d'un réseau d'isothermes d'adsorption d'un seul adsorbat sur une surface adsorbante.

Remarque

La thermodynamique macroscopique ignorant la nature des forces intermoléculaires, le traitement que nous développons reste valable pour une adsorption chimique réversible laissant l'aire de la surface adsorbante invariante. Mais il n'inclut pas le cas où des modifications, même réversibles, de l'aire (striation par exemple) ont lieu. Or en adsorption chimique les forces d'interaction adsorbat-adsorbant peuvent facilement être supérieures aux forces de cohésion du solide, et de telles modifications sont alors possibles.

1.3 - TRANSFORMATIONS DE LEGENDRE

Ce paragraphe est consacré à un bref exposé d'une technique mathématique très utile en thermostatique. Il s'agit des transformations de Legendre qui nous permettent d'effectuer des changements de variables. Car, si l'espace de GIBBS sous-tendu par les

seules variables extensives permet d'exprimer la base axiomatique de MTE de la façon la plus simple, il est souvent peu adapté à la résolution des problèmes d'intérêt pratique. Une transformée de Legendre G de la fonction F est définie par la relation :

$$G(P_1, \dots, P_k, X_{k+1}, \dots, X_r) = \sum_{i=1}^k P_i X_i - F(X_1, \dots, X_r) \quad (1.6)$$

où

$$P_i = - \frac{\partial F}{\partial X_i} \quad (1.7)$$

On démontre facilement que

$$X_i = \frac{\partial G}{\partial P_i} \quad (1.8)$$

$i = 1, \dots, k$

si bien que F est également une transformée de Legendre de G. La propriété importante qui en résulte, et que nous utiliserons en thermostatique, est que F et G contiennent la même information en dehors, bien sûr, du cas où le Jacobien

$$\frac{\partial (X_1, \dots, X_k)}{\partial (P_1, \dots, P_k)} \text{ est nul ou infini.}$$

1.4 - REGLE DES PHASES

La règle des phases constitue le premier outil qui nous servira dans l'analyse d'un réseau d'isothermes d'adsorption. Nous avons postulé que l'équation primitive fondamentale d'une phase est une fonction homogène du premier ordre des grandeurs qu'elle contient. Une première conséquence résultant de l'application du théorème d'Euler est que

$$U^{(a)} = T S^{(a)} - \Phi A + \mu N^{(a)} \quad (1.9)$$

Une seconde est que nous pouvons définir une équation fondamentale ne contenant que des densités des grandeurs extensives soit, si nous choisissons les densités par rapport à l'aire A (densités superficielles),

$$u^{(a)} = u^{(a)}(s^{(a)}, n^{(a)}), \quad (1.10)$$

où

$$u^{(a)} = \frac{U^{(a)}}{A}, \quad s^{(a)} = \frac{S^{(a)}}{A}, \quad n^{(a)} = \frac{N^{(a)}}{A}.$$

La transformée de Legendre de cette équation par rapport à $s^{(a)}$ et $n^{(a)}$ nous conduit à la fonction

$$T s^{(a)} + \mu n^{(a)} - u^{(a)} \quad (1.11)$$

qui, d'après (9), n'est autre que Φ .

* Cette notation n'est utilisée que dans ce paragraphe. Ailleurs $u^{(a)}$ et $s^{(a)}$ désignent toujours des densités molaires.

Ainsi les équations

$$\Phi = \Phi(T, \mu) \quad (1.12)$$

et (10) constituent des définitions équivalentes des phases adsorbées. Cette conclusion justifie a posteriori notre exclusion de l'additivité des aires de surfaces homogènes différentes, hypothèse qui eut alors impliqué l'identité complète des phases adsorbées s'y formant. Or il est exclu d'emblée que, sur des surfaces de structures distinctes, puissent exister des phases identiques.

Mais l'équivalence de (10) et (12) nous est surtout utile pour établir la règle des phases. En effet, il en résulte que dans un système donné il y a autant de relations entre les paramètres intensifs que de phases distinctes. Si l'on considère le système constitué par une phase volumique contenant un seul adsorbant gazeux et ψ_K phases adsorbées sur chacune des σ surfaces homogènes distinctes limitant un adsorbant donné, les $(3 + \sigma)$ paramètres intensifs $T, p, \mu, \Phi_1, \dots, \Phi_\sigma$ seront liés par $(1 + \sum_{k=1}^{\sigma} \psi_k)$ relations et il y aura seulement

$$v = 2 + \sigma - \sum_{k=1}^{\sigma} \psi_k \quad (1.13)$$

paramètres intensifs indépendants. v est appelé la variance du système.

Si $\psi_k = 1$, quel que soit k , on aura $v = 2$. Si l'on se donne la pression et la température, μ sera déterminé par l'équation fondamentale de la phase volumique.

$$\mu = \mu(p, T) \quad (1.14)$$

et les différentes pressions superficielles par les équations fondamentales

$$\Phi_k = \Phi_k(T, \mu), \quad k = 1, \dots, \sigma \quad (1.15)$$

des phases uniques existant sur chaque surface homogène. Etant donné les équations de GIBBS-DUHEM des phases adsorbées,

$$d\Phi_k = s_k^{(a)} dT + n_k^{(a)} d\mu \quad (1.16)$$

$$k = 1, \dots, \sigma,$$

nous aurons

$$N^{(a)} = \sum_{k=1}^{\sigma} N_k^{(a)} = \sum_{k=1}^{\sigma} A_k \left(\frac{\partial \Phi_k}{\partial \mu} \right)_T = N^{(a)}(T, \mu, A) \quad (1.17)$$

et en faisant varier T et p nous pourrions donc déterminer un réseau d'isothermes d'adsorption.

Sur certaines isothermes il apparaît des marches "verticales", c'est-à-dire qu'à une température donnée il y a adsorption à pression constante, et donc à potentiel chimique constant. En d'autres termes, dans certaines régions du plan $(N^{(a)}, \mu)$ la donnée de T suffit à fixer p et μ . La variance v est donc égale à l'unité, et par conséquent, dans la relation (13), l'un des ψ_k est égal à 2, c'est-à-dire que sur l'une des surfaces homogènes constituant la surface adsorbante il est apparu deux phases adsorbées. Il convient de noter que la règle des phases s'avère constituer ici un outil théorique extrêmement intéres-

sant dans la mesure où il n'existe aucun moyen simple d'observation directe de ces phases.

1.5 - INFORMATION THERMODYNAMIQUE CONTENUE DANS UN RESEAU D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

Dans ce paragraphe et les suivants, nous supposerons que l'on a affaire à une seule phase adsorbée sur une surface adsorbante homogène. Par suite de leur importance dans notre travail expérimental, l'étude des transitions de phase fera l'objet d'un chapitre particulier. Quant aux problèmes des surfaces non homogènes nous ne l'aborderons pas ici. Rappelons simplement (LARHER, 1965) que les formules que nous allons établir pour les surfaces homogènes leur sont applicables. Le seul inconvénient, et il est de taille, est que certaines des grandeurs qu'elles contiennent ne sont alors que des moyennes qui ne sont pas susceptibles d'une interprétation moléculaire directe.

Une phase adsorbée constituant un système en équilibre avec un réservoir de chaleur et de matière, il est naturel d'introduire une équation fondamentale s'exprimant en fonction des variables T et μ . Ce sera le grand potentiel :

$$\Omega^{(a)} = U^{(a)} - TS^{(a)} - \mu N^{(a)} = \Omega^{(a)}(T, \mu, A) = -A \Phi(T, \mu) . \quad (1.18)$$

L'intégration de l'équation (16) à T constant conduit à

$$A \Phi(T, \mu) = A \Phi(T, -\infty) + \int_{-\infty}^{\mu} N^{(a)}(T, x) dx . \quad (1.19)$$

$\Phi(T, -\infty)$ est la pression superficielle vers la limite des pressions nulles, c'est-à-dire des taux de recouvrement nuls. La thermodynamique statistique permet de montrer que, lorsque les molécules adsorbées deviennent indépendantes (faibles taux de recouvrement), l'équation d'état de la phase adsorbée devient

$$\Phi A = N^{(a)} RT \quad (1.20)$$

et donc $N^{(a)} = 0$ entraîne $\Phi = 0$. D'où :

$$A \Phi(T, \mu) = \int_{-\infty}^{\mu} N^{(a)}(T, x) dx . \quad (1.21)$$

Ainsi à partir d'un réseau d'isothermes on peut calculer $\Omega^{(a)}$ en fonction de T et de μ . Mais la fonction $\Omega^{(a)} = \Omega^{(a)}(T, \mu, A) = -A \Phi(T, \mu)$ n'est pas totalement déterminée puisqu'en général on ne sait pas mesurer A indépendamment. Il en sera de même pour

$$U^{(a)} = U^{(a)}(S^{(a)}, A, N^{(a)}) = A u^{(a)}(s^{(a)}, n^{(a)}) . \quad (1.22)$$

Dans le cadre de la thermostatique un réseau d'isothermes ne contient donc pas une information complète sur la phase adsorbée. Toutefois, cette conclusion n'a pas un caractère négatif. D'une part nous verrons au paragraphe 7 que, dans le cadre d'une théorie moléculaire, on peut accéder à A : une grande partie de l'intérêt de l'adsorption physique est précisément liée à cette possibilité. D'autre part l'information contenue dans un réseau d'isothermes est cependant telle qu'elle permet la détermination de l'énergie interne et de l'entropie de la phase adsorbée. Pour le voir, il suffit d'écrire les formes différentielles

premières de $\Omega^{(a)}$ et de $\frac{\Omega^{(a)}}{T}$.

$$d \Omega^{(a)} = - S^{(a)} d T - N^{(a)} d \mu - \Phi d A, \quad (1.23)$$

$$d \left(\frac{\Omega^{(a)}}{T} \right) = U^{(a)} d \left(\frac{1}{T} \right) - N^{(a)} d \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{\Phi}{T} d A \quad (1.24)$$

dans lesquelles $S^{(a)}$ et $U^{(a)}$ apparaissent comme dérivées partielles,

$$S^{(a)} = - \left(\frac{\partial \Omega^{(a)}}{\partial T} \right)_{A, \mu} \quad (1.25)$$

$$U^{(a)} = \left(\frac{\partial (\Omega^{(a)}/T)}{\partial (1/T)} \right)_{A, \frac{\mu}{T}} \quad (1.26)$$

dont il importe de noter qu'elles sont prises à aire constante. Donc, en principe du moins, des expériences calorimétriques n'apportent aucune information supplémentaire, dès lors qu'on a déterminé un réseau d'isothermes d'adsorption. Ce fait mérite d'être souligné car on sait que la connaissance de l'équation d'état thermique ne fournit qu'une information partielle sur une phase, et qu'il est nécessaire d'effectuer des mesures calorimétriques pour la compléter. Or, l'équation d'une isotherme d'adsorption et l'équation d'état thermique sont formellement analogues : ce sont des dérivées partielles d'équations fondamentales, et c'est donc de la nature particulière des variables dont elles dépendent que résulte cette différence de propriété. Son analyse est instructive. Elle nous amène à insister sur un point important. La détermination de $\Omega^{(a)}$ est subordonnée à la possibilité d'extrapolation des isothermes jusqu'aux pressions nulles. C'est à cette condition seulement qu'une valeur numérique peut être affectée à la constante d'intégration dans l'équation (19). Il en va tout autrement pour la fonction $G^{(a)}$ dont dérive l'équation d'état thermique

$$A = A(T, \Phi, N^{(a)}) \quad (1.27)$$

En effet dans l'équation

$$G^{(a)} = G^{(a)}(T, \Phi_0, N^{(a)}) + \int_{\Phi_0}^{\Phi} A(T, x, N^{(a)}) dx \quad (1.28)$$

la constante d'intégration ne peut être calculée du fait qu'il n'existe pas, vers les faibles pressions superficielles, une forme asymptotique de $G^{(a)}$ valable pour toutes les phases adsorbées, ni a fortiori une valeur limite numérique.

1.6 - FORMULES PRATIQUES POUR LA DETERMINATION DE L'ENERGIE ET DE L'ENTROPIE D'ADSORPTION A PARTIR D'UN RESEAU D'ISOTHERMES

Dans ce paragraphe nous allons établir des formules plus pratiques que (25) et (26) pour la détermination de l'énergie et de l'entropie de la phase adsorbée. Pour l'adsorbant gazeux que nous supposons parfait nous aurons les relations suivantes :

$$\mu^{(g)} = h^{(g)} - T s^{(g)} = h^{(g)} - T \sigma(T) + R T \log p \quad (1.29)$$

$$d \left(\frac{\mu^{(g)}}{T} \right) = h^{(g)} d \left(\frac{1}{T} \right) + R d (\log p). \quad (1.30)$$

Pour la phase adsorbée nous aurons :

$$\mu^{(a)} = h^{(a)} - T s^{(a)} = u^{(a)} + \frac{\Phi}{T} - T s^{(a)} \quad (1.31)$$

$$d\left(\frac{\mu^{(a)}}{T}\right) = u^{(a)} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T} d\left(-\frac{\Phi}{T}\right) = h^{(a)} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T} d\Phi \quad (1.32)$$

De ces équations on déduit facilement les équations (33) et (34) :

$$\log p = - \frac{h^{(g)} - h^{(a)}}{R T} + \frac{1}{R} (\sigma(T) - s^{(a)}) \quad (1.33)$$

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\Phi} = - \frac{h^{(g)} - h^{(a)}}{R} \quad (1.34)$$

Le fait que la dérivation de $\log p$ soit prise à Φ constant dans (34) peut s'avérer pratiquement incommode. C'est pourquoi nous proposons les relations (35) et (36) où la dérivation est prise à T constant et qui résultent également des relations (29) à (32) :

$$\log p - \frac{A \Phi}{N R T} = - \frac{h^{(g)} - u^{(a)}}{R T} + \frac{1}{R} (\sigma(T) - s^{(a)}) \quad (1.35)$$

$$\left(\frac{\partial \left(\log p - \frac{A \Phi}{N R T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_T = - \frac{h^{(g)} - u^{(a)}}{R} \quad (1.36)$$

En prenant comme état de référence la phase condensée de l'adsorbat on peut faire disparaître $h^{(g)}$ et $\sigma(T)$ de ces relations. L'indice ∞ étant utilisé pour cette phase*, on peut par exemple écrire (33) et (34) sous la forme :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p} = \frac{h^{(\infty)} - h^{(a)}}{R T} + \frac{1}{R} (s^{(a)} - s^{(\infty)}) \quad (1.37)$$

$$\left(\frac{\partial \log \frac{p^{(\infty)}}{p}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\Phi} = h^{(\infty)} - h^{(a)} \quad (1.38)$$

L'application de toutes ces formules n'exige bien sûr que la mesure de $A \Phi$; les isothermes étant mesurées à A constant, la condition $\Phi = \text{constante}$ équivaut en effet à $A \Phi = \text{constante}$. Le calcul de $A \Phi$ fait appel à l'équation (21) souvent appelée équation de GIBBS. Dans le cas où la phase gazeuse de l'adsorbat peut être considérée comme parfaite, elle s'écrit :

$$A \Phi = \int_0^p N R T \frac{dx}{x} \quad (1.39)$$

Remarques

a) Bien souvent les expérimentateurs se contentent de déterminer la grandeur

$$q_{st} = R T^2 \left(- \frac{\partial \log p}{\partial T} \right)_T \quad (1.40)$$

appelée chaleur isostérique. Tandis que l'utilisation de (33) et (34) ou de (35) et (36) nécessite

* Cette notation sera justifiée au chapitre suivant.

une dérivation et une intégration, celle de (40) ne fait intervenir qu'une seule dérivation et est donc beaucoup plus facile. Mais les grandeurs que l'on peut déduire de (40) ne sont que des grandeurs différentielles. On établit facilement que :

$$\begin{aligned} q_{st} &= h^{(g)} - \left(\frac{\partial U^{(a)}}{\partial N^{(a)}} \right)_{T, A} = T \left(s^{(g)} - \left(\frac{\partial S^{(a)}}{\partial N^{(a)}} \right)_{T, A} \right) \\ &= h^{(g)} - u^{(a)} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \frac{\Phi}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\Gamma} \end{aligned} \quad (1.41)$$

Il suffit de se référer à l'article de HILL (1951) pour voir combien les courbes des quantités différentielles et intégrales peuvent être différentes. Aussi convient-il de signaler une nouvelle fois le danger qu'il y a à raisonner sur les énergies et les entropies différentielles expérimentales, comme s'il s'agissait de quantités intégrales, lors de l'interprétation moléculaire des résultats.

b) Nous avons dit au paragraphe précédent que des mesures calorimétriques n'apportent aucune information nouvelle dès lors qu'a été déterminé un réseau d'isothermes. Cependant les formules (33) à (36) nous montrent que le calcul de l'énergie et de l'entropie à partir des isothermes nécessite une dérivation et une intégration, si bien que les résultats obtenus sont rarement précis. Il est donc possible que des mesures calorimétriques, quoique délicates dans le domaine de l'adsorption, puissent s'avérer utiles.

1.7 - INTERPRETATION MOLECULAIRE DE L'INFORMATION CONTENUE DANS UN RESEAU D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les paragraphes précédents ont été consacrés à l'analyse, dans un cadre purement macroscopique, de l'information thermostatique contenue dans un réseau d'isothermes d'adsorption. La connaissance de la structure moléculaire des phases adsorbées constituant notre objectif essentiel, il convient d'essayer de voir comment cette information peut être utilisée à cette fin. C'est un problème d'une extrême complexité, sur lequel nous reviendrons d'ailleurs au dernier chapitre de cette thèse. Ici nous nous contenterons de faire quelques remarques d'ordre général.

Signalons tout d'abord une approximation qui apparaît dans toutes les théories moléculaires de l'adsorption, et qui consiste à négliger les perturbations du réseau de l'adsorbant par l'adsorbat. Elle a l'avantage de simplifier considérablement le problème. Elle est justifiée si l'énergie de cohésion de l'adsorbant est beaucoup plus forte que celle des interactions adsorbat-adsorbant. C'est souvent le cas en adsorption physique. Par contre, en chimisorption réversible il paraît probable que les interactions entre molécules d'adsorbant seront le plus souvent modifiées par la présence des atomes chimisorbés.

Une fois cette approximation admise, deux possibilités s'offrent au théoricien. Celle considérée comme la plus fondamentale consiste à calculer par la mécanique statistique les fonctions thermodynamiques à partir de la seule connaissance des potentiels d'interaction adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant. De tels calculs peuvent être faits dans la région des isothermes à faible taux de recouvrement pour des adsorbats constitués de molécules à structure simple (gaz rares, méthane). Elles ont suscité un certain nombre d'études expérimentales très soignées sur le noir de carbone P 33 graphité (STEELE, 1966) et permis la

détermination des potentiels d'interaction moléculaires de divers gaz rares et du méthane avec ce substrat. Mais les calculs de mécanique statistique deviennent inextricables dès que l'on a affaire à des molécules d'adsorbat à structure complexe, dont les degrés de liberté internes sont modifiés par la présence de l'adsorbant, ou à des phases adsorbées denses. Il semble bien qu'aucun résultat d'intérêt pratique immédiat ne puisse être obtenu dans ces cas.

Une deuxième possibilité s'offre alors au théoricien : il se donne a priori un modèle moléculaire sur lequel il sait faire des calculs de mécanique statistique, soit rigoureux, soit approchés. Les théories de Langmuir, BET, van der Waals bidimensionnelle, constituent de tels exemples. On peut faire deux reproches essentiels à ce type de théories. D'une part les modèles moléculaires sur lesquels elles sont basées sont souvent peu réalistes ; d'autre part, il est malgré tout nécessaire, dans nombre de cas, de faire dans les calculs des approximations mathématiques de signification physique peu claire (voir par exemple LARHER, 1969).

Etant donné l'utilisation fréquente par des expérimentateurs de théories pour lesquelles des calculs de mécanique statistique sont possibles, nous allons cependant faire quelques remarques sur le problème de leur vérification. En adsorption physique les calculs se font le plus facilement dans le cadre de l'ensemble grand-canonique. La grande fonction de partition $\Xi^{(a)}$ est reliée au grand potentiel $\Omega^{(a)}$ par la relation :

$$\Omega^{(a)} = - k T \log \Xi^{(a)} . \quad (1.40)$$

Connaissant $\Xi^{(a)}$ on obtient l'équation théorique des isothermes :

$$N^{(a)} = N^{(a)}(T, \mu, A) = - \left(\frac{\partial \Omega^{(a)}}{\partial \mu} \right)_{T, A} = + k T \left(\frac{\partial \log \Xi^{(a)}}{\partial \mu} \right)_{T, A} . \quad (1.41)$$

La quantité adsorbée dépend d'un certain nombre de paramètres inconnus, entre autres l'aire de la surface adsorbante (ou le nombre de sites pour une adsorption localisée) et les constantes intervenant dans les potentiels d'interaction moléculaire. Les essais d'ajustement des isothermes théoriques aux résultats expérimentaux permettent de voir dans quelle mesure la théorie est obéie et de déterminer les paramètres inconnus. Une vérification de la théorie sur des grandeurs autres que la quantité adsorbée ne paraît pas très utile. En effet, si le réseau des isothermes expérimentales et celui des isothermes théoriques coïncident, les chaleurs isostériques, que l'on peut déduire du premier graphiquement et du second par le calcul, ne peuvent également que coïncider, du moins si l'on a utilisé une bonne méthode d'ajustement. Bien sûr la possibilité d'ajustement d'une famille de courbes théoriques à un réseau d'isothermes expérimentales ne doit pas être considérée comme une preuve irréfutable de la validité du modèle moléculaire de départ, même si aucune approximation n'a été faite au cours des calculs. En augmentant le nombre des paramètres inconnus, on arrive à expliquer n'importe quels résultats expérimentaux. La vérification d'une théorie peut être considérée comme d'autant plus satisfaisante qu'elle fait intervenir peu de paramètres inconnus et que le matériau expérimental est riche. Il est bien évident par exemple que la vérification de la théorie BET sur une petite fraction d'une seule isotherme ($0,05 < p < 0,3$) ne garantit nullement la validité du modèle BET. En définitive, c'est seulement la confrontation des conclusions suggérées par des résultats obtenus par diverses techniques expérimentales qui peut s'avérer vraiment fructueuse.

Nous n'avons envisagé jusqu'à présent que le cas où l'on sait faire des calculs

de mécanique statistique. C'est un cas d'importance pratique minime, du fait qu'en dehors de la région des faibles taux de recouvrement pour des adsorbats à structures simples, on est amené, soit à prendre des modèles peu réalistes, soit à faire dans les calculs des approximations de signification physique peu claire. Que peut-on faire alors pour interpréter les résultats expérimentaux ? Il nous est bien difficile de donner a priori une recette générale. Considérer un point B comme correspondant à la fin de la formation de la première couche sur l'adsorbant est évidemment une étape très rudimentaire dans une interprétation moléculaire des résultats, mais qui a l'avantage de conduire à une estimation raisonnable de l'aire de la surface adsorbante. Lorsque le point B existe, il n'est pas du tout évident que l'équation BET, qui résulte d'un calcul statistique rigoureux mais sur un modèle très peu réaliste, fournisse des résultats meilleurs. Toutefois, dans une étude fondamentale on ne saurait se satisfaire d'un tel examen superficiel. La première étape quantitative dans l'analyse des résultats, qui est alors purement thermodynamique, consiste à séparer dans le potentiel chimique de la phase adsorbée les contributions d'origine énergétique et entropique, en utilisant les formules du paragraphe précédent. Ces grandeurs ont une signification moléculaire plus intuitive que le potentiel chimique et leur interprétation dans le cadre d'une théorie même très qualitative peut nous guider dans la compréhension de la structure de la phase adsorbée. Sur nos résultats nous aurons l'occasion de montrer combien une telle procédure peut s'avérer fructueuse.

La connaissance de la structure d'une phase adsorbée est évidemment intéressante en soi. Mais elle présente en outre un intérêt pratique dans la mesure où elle permet une estimation de l'aire A de la surface adsorbante. La détermination d'isothermes d'adsorption est la méthode la plus couramment utilisée pour la mesure des surfaces spécifiques des adsorbants. Ajoutons que la possibilité de mesurer A à partir d'un réseau d'isothermes présente aussi un intérêt fondamental, puisqu'elle montre que le concept de phase adsorbée devient opérationnel * dans le cadre d'une théorie moléculaire. Une attitude opérationnaliste extrême conduirait à rejeter le paramètre A dans le cadre de la théorie macroscopique. Elle a été défendue par GUGGENHEIM (HILL, 1952). Cependant elle n'est pas réaliste, et surtout elle ne peut pas se justifier par un souci de rigueur logique. En effet, TISZA (1961) a très judicieusement remarqué que le concept d'équilibre, si fondamental en thermodynamique, ne devient lui non plus opérationnel que dans le cadre de la thermodynamique statistique.

1.8 - REMARQUE SUR UNE AUTRE DEFINITION DE LA PHASE ADSORBÉE

On a reproché à la définition gibbsienne de la phase adsorbée (c'est celle que nous avons adoptée) son caractère abstrait et proposé des définitions plus intuitives. En particulier dans la plupart des exposés récents la phase adsorbée est dotée d'un volume. Son équation fondamentale s'écrit alors :

$$U^{(a)} = U^{(a)}(S^{(a)}, V^{(a)}, A, N^{(a)}). \quad (1.42)$$

Son grand potentiel devient

$$\Omega^{(a)} = U^{(a)} - T S^{(a)} - \mu N^{(a)} + P V^{(a)} = \Omega^{(a)}(T, \mu, p, A) \quad (1.43)$$

* Le mot "opérationnel" est pris dans son acception moderne (BRIDGMAN, 1959, TISZA, 1963).

Dans les systèmes où l'adsorbat est gazeux, on ne voit pas très bien comment on pourrait réaliser des conditions expérimentales où la pression de la phase adsorbée ne serait pas celle de la phase gazeuse. La pression n'est donc pas une variable indépendante. Il en est évidemment de même du volume dans l'équation (42). Toutefois, les incorrections qui en résultent ne prêtent pas à conséquences, le volume molaire de la phase adsorbée étant toujours supposé négligeable par rapport au volume molaire de la phase gazeuse dans les formules d'application.

CHAPITRE 2

TRANSITIONS DU PREMIER ORDRE EN PHASE ADSORBÉE,
ISOTHERMES A MARCHES

2.1 - GENERALITES

Dans ce chapitre, lorsque nous parlerons d'isothermes à marches, il sera sous-entendu qu'il s'agit de marches verticales, correspondant par conséquent à des transitions du premier ordre en phase adsorbée.

Désignons par les indices ' et '' deux phases coexistant sur une surface homogène ou sur une partie homogène d'une surface quelconque. Pour ces deux phases et l'adsorbat gazeux, que nous supposons parfait, nous aurons les équations suivantes :

$$\frac{\mu'}{T} = \frac{h'}{T} - s' \quad * \quad (2.1)$$

$$\frac{\mu''}{T} = \frac{h''}{T} - s'' \quad (2.2)$$

$$\frac{\mu^{(g)}}{T} = \frac{h^{(g)}}{T} - \sigma + R \log p \quad (2.3)$$

$$d\left(-\frac{\mu'}{T}\right) = h' d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T\Gamma'} d\Phi \quad (2.4)$$

$$d\left(-\frac{\mu''}{T}\right) = h'' d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T\Gamma''} d\Phi \quad (2.5)$$

$$d\left(-\frac{\mu^{(g)}}{T}\right) = h^{(g)} d\left(\frac{1}{T}\right) + R d(\log p) \quad (2.6)$$

dont on déduit :

$$\log p = - \frac{\Gamma'' (h^{(g)} - h'') - \Gamma' (h^{(g)} - h')}{(\Gamma'' - \Gamma') RT} + \frac{1}{R} (\Gamma'' (\sigma - s'') - \Gamma' (\sigma - s')) \quad (2.7)$$

et

$$\frac{d \log p}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Gamma'' (h^{(g)} - h'') - \Gamma' (h^{(g)} - h')}{R (\Gamma'' - \Gamma')} \quad (2.8)$$

relations qui restent encore valables si l'on remplace h' et h'' par u' et u'' .

* Pour ne pas trop alourdir l'écriture nous omettons l'indice ^(a) pour les deux phases adsorbées.

Ainsi la tangente à la courbe représentant le logarithme de la pression de transition en fonction de l'inverse de la température absolue a pour pente :

$$a = - \frac{\Gamma'' (h^{(g)} - h'') - \Gamma' (h^{(g)} - h')}{R (\Gamma'' - \Gamma')} = - \frac{\Gamma'' (h^{(g)} - u'') - \Gamma' (h^{(g)} - u')}{R (\Gamma'' - \Gamma')} \quad (2.9)$$

et pour ordonnée à l'origine

$$b = \frac{\Gamma'' (\sigma - s'') - \Gamma' (\sigma - s')}{R (\Gamma'' - \Gamma')} \quad (2.10)$$

Même dans le cas d'une surface hétérogène, les coefficients a et b ne font intervenir que des grandeurs concernant la partie homogène où le changement de phase a lieu. C'est une constatation banale, puisque a et b sont déduits du potentiel chimique caractéristique de la transition sur cette fraction de surface. Cependant elle vaut d'être notée, parce qu'elle présente un intérêt pratique et qu'elle constitue une propriété particulière des régions monovariantes des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Nous avons dit en effet, au chapitre précédent, que l'information déduite des régions bivariantes de telles isothermes était une moyenne sur l'ensemble des éléments macroscopiques homogènes constituant la surface.

Malheureusement les coefficients énergétique a et entropique b sont un mélange assez complexe de grandeurs relatives aux phases ' et ''. Il est cependant un cas particulier qui joue un rôle primordial dans nos études expérimentales, celui des condensations bidimensionnelles, où ces coefficients ont une signification physique approchée beaucoup plus simple. Grosso modo ce sont alors l'énergie et l'entropie de formation de la couche dense qui apparaît lors de la transition. On peut le montrer en partant des relations (7) et (8). En fait il nous a semblé que l'on donnait plus de clarté et de rigueur à l'exposé en introduisant d'emblée un concept qui représente cette couche au moins de façon approchée (LARHER, 1968 et 1969).

2.2 - CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE, THEORIE DE LA QUASI-COUCHE

Nous définissons ce concept (voir figure 2.1) par les différences :

$$S^{(n)} = S'' - S' \quad (2.11)$$

$$U^{(n)} = U'' - U' \quad (2.12)$$

$$N^{(n)} = N'' - N' \quad (2.13)$$

prises évidemment pour une même valeur A des aires A' et A'' des deux phases coexistantes. Si nous définissons celles-ci par leurs équations fondamentales en représentation entropie

$$S' = S' (U', N', A) \quad (2.14)$$

et

$$S'' = S'' (U'', N'', A) \quad (2.15)$$

nous aurons bien sûr les relations :

$$dS' = \frac{1}{T} dU' + \frac{\Phi}{T} dA - \frac{\mu}{T} dN' \quad (2.16)$$

$$dS'' = \frac{1}{T} dU'' + \frac{\Phi}{T} dA - \frac{\mu}{T} dN'' \quad (2.17)$$

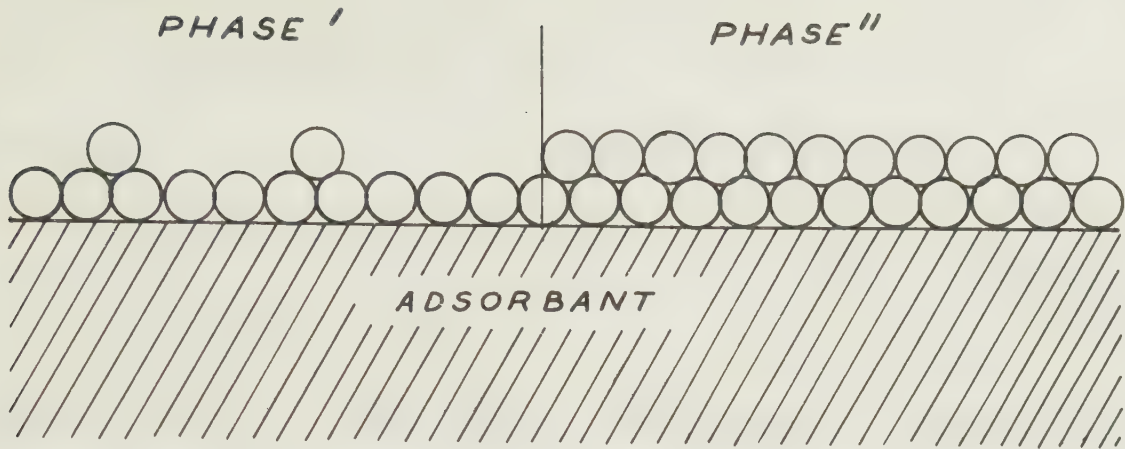


Figure 2.1 - Condensation bidimensionnelle eu deuxième couche

$$S' = \frac{1}{T} U' + \frac{\Phi}{T} A - \frac{\mu}{T} N' \quad (2.18)$$

$$S'' = \frac{1}{T} U'' + \frac{\Phi}{T} A - \frac{\mu}{T} N'' \quad (2.19)$$

$$U' d\left(\frac{1}{T}\right) + A d\left(\frac{\Phi}{T}\right) - N' d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0 \quad (2.20)$$

$$U'' d\left(\frac{1}{T}\right) + A d\left(\frac{\Phi}{T}\right) - N'' d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0 \quad (2.21)$$

Des relations (11) à (21), on déduit :

$$dS^{(n)} = \frac{1}{T} dU^{(n)} - \frac{\mu}{T} dN^{(n)} \quad (2.22)$$

$$S^{(n)} = \frac{1}{T} U^{(n)} - \frac{\mu}{T} N^{(n)} \quad (2.23)$$

$$U^{(n)} d\left(\frac{1}{T}\right) - N^{(n)} d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0 \quad (2.24)$$

(24) s'écrit encore :

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u^{(n)} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.25)$$

D'après (22), $S^{(n)}$ est fonction seulement de $U^{(n)}$ et $N^{(n)}$, et non de A :

$$S^{(n)} = S^{(n)}(U^{(n)}, N^{(n)}) \quad (2.26)$$

On constate que cette fonction possède exactement les mêmes propriétés que l'équation fondamentale d'une phase. C'est une fonction homogène du premier ordre des grandeurs qu'elle contient (équation 23) et il lui correspond par conséquent une relation de GIBBS-

DUHEM (équation 24). Nous appellerons quasi-couche le concept défini par cette fonction, le préfixe quasi étant utilisé pour indiquer que ce concept ne peut constituer qu'une représentation approchée de la couche, comme nous le verrons dans la suite.

A partir des équations (3), (6), (23) et (25), on établit facilement les relations :

$$\log p^{(n)} = - \frac{h^{(g)} - u^{(n)}}{RT} + \frac{1}{R} (\sigma - s^{(n)}) \quad (2.27)$$

et

$$\frac{d \log p^{(n)}}{d \frac{1}{T}} = - \frac{h^{(g)} - u^{(n)}}{R} \quad (2.28)$$

Comme

$$u^{(n)} = \frac{U'' - U'}{N'' - N'} = \frac{\Gamma'' u'' - \Gamma' u'}{\Gamma'' - \Gamma'} = \frac{\Gamma'' h'' - \Gamma' h'}{\Gamma'' - \Gamma'} \quad (2.29)$$

et

$$s^{(n)} = \frac{S'' - S'}{N'' - N'} = \frac{\Gamma'' s'' - \Gamma' s'}{\Gamma'' - \Gamma'} \quad (2.30)$$

on constate l'identité des équations (7), (8) et (27), (28). Nous voyons donc qu'une fois connues les propriétés thermodynamiques de la phase gazeuse de l'adsorbat, un réseau d'isothermes d'adsorption permet la détermination de $u^{(n)}$ et $s^{(n)}$. Ainsi le concept de quasi-couche est opérationnel, et cela d'ailleurs quelle que soit la nature de la transition impliquée.

Un examen rapide de la figure (2.1) et des formules (11) à (13) suggère que ce concept représente la $n^{\text{ème}}$ couche adsorbée formée au cours d'une condensation bidimensionnelle. Pour que cette représentation soit rigoureuse il faudrait toutefois que les densités superficielles des diverses grandeurs extensives de la $n^{\text{ème}}$ couche diluée soient négligeables par rapport à celles de la $n^{\text{ème}}$ couche dense et que la formation de cette dernière ne perturbe pas les couches sous-jacentes. Cette deuxième condition n'intervient pas pour $n = 1$. La représentation est donc seulement approchée. L'importance des approximations faites en assimilant quasi-couche et $n^{\text{ème}}$ couche condensée n'est pas forcément négligeable : notamment l'entropie superficielle d'une couche diluée peut être relativement élevée. C'est un point sur lequel nous reviendrons au cours de la discussion de nos résultats expérimentaux.

Outre cette approximation, l'identification de la quasi-couche et de la $n^{\text{ème}}$ couche condensée implique une convention que nous allons maintenant préciser. Pour cela, il nous faut partir d'une définition mécanique de l'énergie (énergie cinétique + énergie potentielle) à l'échelle moléculaire. On peut diviser l'énergie mécanique de la couche en deux parties : d'une part l'énergie d'interaction latérale qui ne pose pas de problème particulier, d'autre part l'énergie d'interaction avec les autres couches et l'adsorbant. L'énergie d'interaction entre deux couches n'appartient pas plus à l'une qu'à l'autre. En mécanique, le problème du partage de l'énergie ne se pose pas ; en thermodynamique, au contraire, il est essentiel. On voit bien ici que les grandeurs que nous avons définies ne représentent effectivement la couche que si l'on attribue à une couche donnée toute l'énergie d'interaction avec les couches sous-jacentes et l'adsorbant et donc, pour avoir un bilan équilibré, aucune énergie pour l'interaction avec les couches situées au-dessus. $U^{(n)}$ est la moyenne de l'énergie mécanique définie de cette façon. Quant à $S^{(n)}$, si l'on voulait faire son calcul statistique, il y aurait lieu évidemment de considérer les états quantiques de la couche dans

un champ d'énergie potentielle défini de la façon que nous venons d'indiquer. Ce type de définition peut paraître un peu arbitraire. Toutefois on notera qu'il est déjà implicite dans la définition gibbsienne de la phase adsorbée.

Le schéma que nous avons donné pour la formation d'une couche d'adsorbat reste valable pour la formation de la couche superficielle sur la face la plus dense d'un cristal en équilibre avec sa vapeur. Si la phase condensée de l'adsorbat utilisé est solide, on peut donc écrire :

$$\log p^{(\infty)} = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{RT} + \frac{1}{R} (\sigma - s^{(\infty)}) \quad (2.31)$$

et

$$\frac{d \log p^{(\infty)}}{d \frac{1}{T}} = - \frac{h^{(g)} - u^{(\infty)}}{RT} \quad (2.32)$$

où $p^{(\infty)}$ est la tension de vapeur de l'adsorbat ; $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ sont l'énergie et l'entropie molaires de la couche superficielle sur la face la plus dense de l'adsorbat solide. (Une couche adsorbée pour laquelle n serait très grand serait identique à cette couche, ce qui justifie l'utilisation de l'indice ∞). Lorsque le volume molaire de la phase solide de l'adsorbat est négligeable devant celui de la phase gazeuse, l'équation de Clapeyron devient identique à (2.32), si bien que $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ peuvent alors être confondus avec l'enthalpie et l'entropie de l'adsorbat solide. Ce sera toujours le cas dans nos études expérimentales.

Des équations (27), (28), (31) et (32) on déduit les équations

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{RT} - \frac{1}{R} (s^{(\infty)} - s^{(n)}) \quad (2.33)$$

et

$$\frac{d \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}}{d \frac{1}{T}} = \frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{R} \quad (2.34)$$

que nous appliquerons à l'analyse de nos résultats expérimentaux. Leur utilisation revient à comparer la couche adsorbée à la couche superficielle la plus dense de l'adsorbat solide.

On peut noter dès à présent que l'équation de Singleton et Halsey (SINGLETON et HALSEY, 1955, SLUTSKY et HALSEY, 1967) précédemment utilisée pour l'interprétation des isothermes à marches ne diffère de (33) que par l'absence du terme entropique.

2.3 - TRANSITION D'UNE PHASE DENSE A UNE PHASE DENSE

Une telle transition est constituée par le passage soit d'une phase liquide à une phase solide, soit d'une phase solide à une autre phase solide (transformation polymorphique).

Les formules établies au paragraphe précédent sont valables pour tout changement de phase bidimensionnel. Mais c'est seulement dans le cas d'une condensation bidimensionnelle que le concept de quasi-couche peut avoir une signification moléculaire simple. Dans le cas général il y a lieu d'explicitier $u^{(n)}$ et $s^{(n)}$ en utilisant les expressions (29) et (30). Ainsi, à partir des équations (27) et (28), on obtient les équations (7) et (8), et à partir de (33) et (34) les équations (35) et (36) :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{1}{RT} (u^{(\infty)} - \frac{\Gamma'' h'' - \Gamma' h'}{\Gamma'' - \Gamma'}) - \frac{1}{R} (S^{(\infty)} - \frac{\Gamma'' s'' - \Gamma' s'}{\Gamma'' - \Gamma'}) \quad (2.35)$$

et

$$\frac{d \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}}{d \frac{1}{T}} = \frac{1}{R} (u^{(\infty)} - \frac{\Gamma'' h'' - \Gamma' h'}{\Gamma'' - \Gamma'}) \quad (2.36)$$

$u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ étant relatifs à l'adsorbat solide il n'y a pas lieu de les expliciter. Nous proposons, pour rendre plus claire la signification des coefficients de ces équations, de poser :

$$h'' = h' - \alpha \quad (2.37)$$

On aura alors

$$s'' = s' - \frac{\alpha}{T} \quad (2.38)$$

si bien que (35) et (36) deviennent

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{1}{RT} (u^{(\infty)} - h' + \frac{\alpha}{1 - \frac{\Gamma'}{\Gamma''}}) + \frac{1}{R} (s' - s^{(\infty)} - \frac{1}{1 - \frac{\Gamma'}{\Gamma''}} \frac{\alpha}{T}) \quad (2.39)$$

$$\frac{d \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}}{d \frac{1}{T}} = \frac{1}{R} (u^{(\infty)} - h' + \frac{\alpha}{1 - \frac{\Gamma'}{\Gamma''}}) \quad (2.40)$$

Comme $\frac{\Gamma'}{\Gamma''}$ sera généralement un nombre assez voisin de 1, $\frac{1}{1 - \frac{\Gamma'}{\Gamma''}}$ pourra prendre des valeurs relativement élevées ($\frac{1}{1 - \frac{\Gamma'}{\Gamma''}} = 10$ pour $\frac{\Gamma'}{\Gamma''} = 0,9$). Donc, si la différence $h' - h'' = \alpha$ n'est pas trop faible, les termes $\frac{\alpha}{1 - \frac{\Gamma'}{\Gamma''}}$ et $\frac{1}{1 - \frac{\Gamma'}{\Gamma''}} \frac{\alpha}{T}$ pourront devenir très importants. Une analyse des résultats expérimentaux par l'intermédiaire des chaleurs isostériques conduirait dans le cas où $\alpha > 0$ à attribuer à la phase "une valeur anormalement élevée de l'enthalpie d'adsorption, et une valeur anormalement faible de l'entropie d'adsorption.

2.4 - CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons élaboré l'essentiel de l'arsenal théorique qui nous permettra d'analyser nos résultats expérimentaux. Avant d'exposer ces résultats, puis de les interpréter, nous allons d'abord donner un premier aperçu des découvertes antérieures dans le domaine des transitions du premier ordre en phase adsorbée, afin de faire apparaître plus clairement l'objectif de notre travail.

CHAPITRE 3

HISTORIQUE DU PROBLEME DES ISOTHERMES A MARCHES
SUR LE GRAPHITE ET LES ADSORBANTS A STRUCTURE LAMELLAIRE

On peut se demander pourquoi il a fallu attendre si longtemps avant que des changements de phases ne soient mis en évidence dans les films adsorbés sur les surfaces solides. En effet, alors que de tels phénomènes sont déjà connus pour les liquides depuis 1926 (ADAM et JESSOP, 1926, ADAM, 1941, ADAMSON, 1960), aucune observation vraiment sûre n'a été faite sur les solides avant 1943 (WOOTEN et BROWN). Les liquides se présentent presque toujours avec une surface plane. Bien sûr cette planéité apparente est une propriété macroscopique ; mais, même à l'échelle moléculaire, on imagine mal que la surface d'un liquide puisse prendre un relief très accidenté. Les mesures d'ellipticité de la lumière réfléchie sur la surface de l'eau, par exemple, montrent que la couche de transition entre le gaz et le liquide a une épaisseur de l'ordre d'une couche atomique (ADAM, 1941). En tous cas, s'il y a un relief, il est insuffisant pour empêcher les interactions latérales entre molécules à longues chaînes carbonées (acides aliphatiques à partir de C_{12}) fixées perpendiculairement à la surface, et donc la formation de phases plus ou moins condensées de ces adsorbats. Les mesures de tensions superficielles ont en effet permis l'observation de transitions du premier ordre lors de la formation de telles phases.

Les faces cristallographiques les plus denses des cristaux constituent des surfaces encore plus unies que celles des liquides, et devraient donc permettre l'observation facile de changements de phases bidimensionnels. Si, en adsorption physique sur les solides, ces phénomènes ont été découverts aussi tardivement, c'est tout simplement parce que l'on n'a pas cherché à travailler sur des adsorbants présentant de telles faces. En fait, les adsorbants d'intérêt technologique (noir de carbone, gel de silice, tamis moléculaire, etc...), auxquels a été consacrée la majorité des études d'adsorption physique, en sont dépourvus. Les premières observations de marches ont été le plus souvent fortuites, et ce n'est qu'à posteriori que l'on s'est aperçu que l'on s'était placé dans des conditions adéquates.

Dans le domaine des isothermes à marches le graphite a joué comme adsorbant un rôle de tout premier plan, et c'est pourquoi nous allons passer en revue quelques uns des travaux qui lui ont été consacrés.

Mais il est nécessaire auparavant de préciser un point relatif aux transitions du premier ordre dans les phases adsorbées. Il est bien rare que les marches observées expérimentalement sur les isothermes soient strictement verticales, et puissent donc, en toute rigueur, être considérées comme l'indice de telles transitions. On peut cependant avancer deux raisons qui permettent de justifier un tel point de vue. La première est que les surfaces adsorbantes sont constituées d'un ensemble d'éléments de surfaces de faibles dimensions, d'une part à cause de la petitesse des grains constituant les poudres adsorbantes,

d'autre part à cause de la présence de gradins pouvant diviser une face cristallographique en domaines distincts. Or en dessous d'un certain seuil les dimensions d'une phase influent de façon appréciable sur sa tension de vapeur aussi bien en deux qu'en trois dimensions (formule de Kelvin), et l'on conçoit donc qu'à une certaine gamme d'aires élémentaires corresponde un petit domaine de pressions de transition. La seconde raison est que l'on ne dispose pas toujours de surfaces parfaites. Or une déformation du réseau cristallin, ou bien la présence de défauts et d'impuretés peuvent entraîner une variation de l'énergie et de l'entropie de la couche adsorbée, et donc de la pression de transition. Si l'état de la surface est variable, la transition se fera dans un petit domaine de pressions. Nous reviendrons sur cette question lors de la discussion des résultats expérimentaux. Dans la revue bibliographique qui suit, relative aux isothermes à marches sur le graphite, nous admettrons que les marches observées impliquent l'existence de transitions du premier ordre.

Les travaux de JURA et al. (1946, 1951) étant exclus parce que peu dignes de confiance (voir YOUNG et CROWELL, 1962, p. 129 et 130), il semble bien que la première observation d'une marche en deuxième couche soit due à JOYNER et EMMETT (1948) qui adsorbaient de l'azote à - 194,8 et à - 204,7°C sur un noir de carbone partiellement graphité (le graphon). Egalement sur du graphon, le même accident est retrouvé par CORRIN en 1951. Puis en 1952, une marche beaucoup plus nette, toujours en deuxième couche sur l'isotherme du méthane sur divers graphites, est mise en évidence par BONNETAIN, DUVAL et LETORT. Bien que ces marches ne soient pas véritablement verticales, ces auteurs les attribuent à des changements de phase. POLLEY, SCHAEFFER et SMITH (1953) constatent qu'avec l'argon les marches sont d'autant mieux formées que le noir utilisé (P 33) est mieux graphité, et attribuent l'évolution de la forme des isothermes d'argon à - 195°C à une homogénéisation croissante de la surface. En 1954, SINGLETON et HALSEY publient une très belle isotherme d'adsorption du krypton à 77 K sur le P 33 graphité à 2700°C. Bien que non verticale la deuxième marche est ici très développée, et l'on peut donc dire que la transition a lieu sur une fraction importante de la surface de l'adsorbant. AMBERG, SPENCER et BEEBE (1955) pensent que cette surface pourrait être celle des plans de base du graphite. C'est ce qu'affirment BONNETAIN, DUVAL, LETORT et SOUNY en 1956. Et cette hypothèse est brillamment confirmée par DUVAL et al. (1964) et THOMY et al. (1965) qui, par exfoliation de divers graphites, préparent un adsorbant où la face de clivage représente la quasi-totalité de la surface, et obtiennent des isothermes remarquables où presque toute l'adsorption se fait aux pressions de transition.

Nous n'avons cité ici que les travaux qui correspondent à un progrès, soit sur le plan des résultats expérimentaux, soit sur celui de l'interprétation*. Les idées essentielles qui s'en dégagent sont : d'une part que les marches représentent des changements de phases, plus précisément des condensations bidimensionnelles dans les couches adsorbées successives (en première couche des changements polymorphiques sont également observés) ;

* Parmi les travaux concernant les isothermes à marches sur le graphite non mentionnées dans le texte, on trouve, dans l'ordre chronologique, ceux de GULBRANSEN et ANDREW (1952), BEEBE et YOUNG (1954), SINGLETON et HALSEY (1954), CLARK (1955), BONNETAIN et al. (1957), PRENZLOW et HALSEY (1957), THOMY (1959), Mc DERMOT et LAWTON (1959), PIEROTTI (1962), MACHIN et ROSS (1962), DAVIS et PIERCE (1966), PIERCE et EWING (1967).

d'autre part que ces changements de phase ont lieu sur la face de clivage du graphite. Il faut pourtant noter que ces conclusions, qui sont essentiellement dues à DUVAL et à ses collaborateurs, n'ont été affirmées de façon péremptoire que très récemment (DUVAL et THOMY, 1964). Il s'est même trouvé en 1967 des auteurs (GREENHALGH et REDMAN) pour les contester et affirmer, sur la base de résultats médiocres, que les marches des isothermes d'adsorption sur le carbone ne sont pas toujours dues "à la présence de nombreux plans graphitiques".

Il n'est pas sans intérêt de rechercher les raisons qui ont été à l'origine de la lenteur des progrès dans l'interprétation des isothermes à marches. Sans doute, pour nombre d'isothermes, la non-verticalité des marches a-t-elle retardé la reconnaissance de ces accidents en tant que transitions du premier ordre. C'est un exemple où un excès de rigueur a pu retarder le progrès. Mais il nous semble que c'est surtout l'existence de théories souvent fort complexes, quoique basées sur des modèles grossiers et prévoyant ces transitions, qui a détourné l'attention des chercheurs de l'explication moléculaire qualitative mais simple des résultats. Parce que ces théories prévoient des transitions sur les surfaces homogènes, on a conclu que les isothermes à marches étaient caractéristiques de telles surfaces que l'on qualifie également d'uniformes ou d'homotatiques. Mais la signification de ces qualificatifs est rarement décrite en termes de structure moléculaire. Au chapitre 1 et 8 nous faisons un examen critique de telles théories.

Si l'on s'était fixé comme objectif d'étudier la condensation bidimensionnelle, on aurait évidemment cherché dès le départ à travailler avec des surfaces aussi unies que possible pour favoriser au maximum les interactions latérales responsables de la condensation. Si l'on se place dans une telle optique, le choix du graphite s'avère particulièrement indiqué. C'est un cristal très anisotrope dont la face de clivage a une énergie libre beaucoup plus faible que toute autre. Dans la forme d'équilibre déterminée par la relation de Wulff cette face sera largement prédominante. Pour des raisons de cinétique de cristallisation on n'obtient pas toujours la forme d'équilibre d'un cristal. Cependant un choix judicieux des conditions expérimentales doit permettre de s'en rapprocher. L'anisotropie du graphite résulte du fait que les forces entre plans (0001) sont des forces de van der Waals très faibles. Le clivage n'entraînant la rupture d'aucune liaison chimique, le niveau énergétique d'un atome superficiel est à peine plus élevé que celui d'un atome dans la masse, et l'on conçoit donc que la face (0001) soit facile à préparer dans un bon état de perfection cristalline et de propreté chimique.

Les isothermes à marches sur le graphite étant connues, il semblait très intéressant d'étudier d'autres adsorbants à structure comparable. C'est ce qu'ont fait BONNETAIN et al. (1956) qui ont ainsi mis en évidence une deuxième marche du méthane sur MoS_2 , MoO_3 , CdCl_2 , CdBr_2 , NiBr_2 , MnBr_2 , HgBr_2 , CdI_2 , CoI_2 , PbI_2 . Leurs résultats sont fragmentaires (mesures faites à une seule température et au delà de la région de la monocouche). Aussi avons-nous entrepris de faire une nouvelle étude plus complète avec de tels adsorbants, sur lesquels nous avons adsorbé du krypton, du xénon, de l'argon et du méthane. Nous allons, dans le prochain paragraphe, préciser la structure de ces substances et décrire les divers modes de préparation des poudres adsorbantes que nous avons utilisées.

Nous arrêtons momentanément la bibliographie sur les isothermes à marches. Une fois exposés et discutés nos résultats expérimentaux, nous serons en effet plus à même de comprendre le problème dans son ensemble. Nous rappellerons alors les transitions découvertes sur d'autres classes de substrats que celles étudiées ici et essaierons de situer

les perspectives d'avenir en ce qui concerne le choix d'adsorbants susceptibles de conduire à l'observation de transitions du premier ordre.

CHAPITRE 4

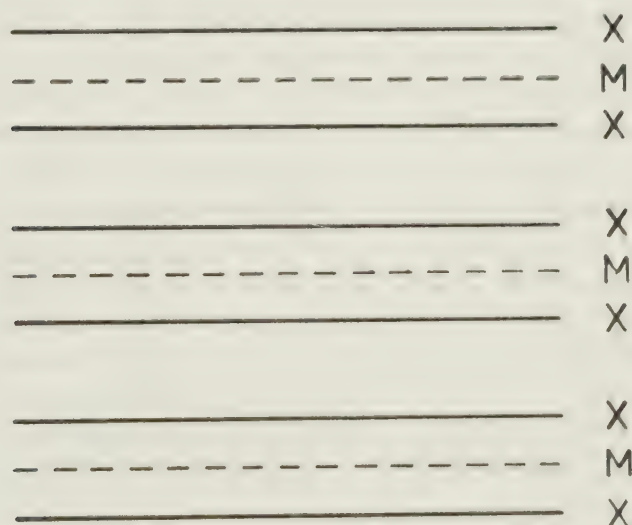
PREPARATION D'ADSORBANTS A SURFACE UNIFORME

4.1 - STRUCTURE ET PROPRIETES DES HALOGENURES UTILISES COMME ADSORBANTS

Nous avons utilisé comme adsorbants les substances suivantes : NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , PbI_2 . Tous ces composés possèdent des structures cristallographiques très voisines. Les ions halogènes X sont disposés en un empilement quasi-compact, soit hexagonal pour CdI_2 et PbI_2 , soit cubique à faces centrées (systèmes rhomboédriques) pour les autres. Quant aux ions métalliques M, de petites dimensions par rapport aux ions halogènes, ils sont placés dans la moitié des trous octaédriques de telle sorte que l'ensemble forme une succession de plans X et M dans l'ordre X M X X M X X M X (figure 4.1).

Figure 4.1

Succession des plans d'ions halogènes X et d'ions métalliques M dans les halogénures MX_2 à structure lamellaire



Un complexe bidimensionnel X M X ayant toutes ses valences saturées, l'édifice cristallin peut être considéré comme un empilement de macromolécules planes s'attirant seulement par des forces de van der Waals.

Comme pour le graphite on a donc une structure très anisotrope, et il sera relativement facile de préparer des cristaux limités préférentiellement par la face hexagonale. Le clivage parallèlement à une telle face n'entraînant la rupture d'aucune liaison chimique, ces faces pourront être obtenues dans un bon état de propreté chimique et de

perfection cristalline.

Ces composés ne diffèrent du graphite que par la nature du complexe bidimensionnel qui, ici, est constitué de deux espèces d'atomes : les ions halogènes et les ions métalliques. Toutefois il est à noter que sa face externe ne comporte que des ions halogènes disposés en un arrangement compact, si bien qu'en définitive la surface offerte à l'adsorbat est constituée d'une seule espèce d'atomes comme dans le cas du graphite.

Il existe, bien sûr, entre ces adsorbants, des différences sur lesquelles nous reviendrons au cours de l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Dans le tableau 4.1 se trouvent les paramètres cristallins de ces halogénures (WYCKOFF, 1963) dont nous aurons besoin dans les discussions à suivre, ainsi que les formules des hydrates utilisés comme produits de départ (produits Prolabo R.P.) pour la préparation des poudres adsorbantes.

Tableau 4.1

Paramètres cristallins des cristaux d'adsorbants

Adsorbant	a (Å)	c (Å)	u	a' (Å) *	100 $\frac{a - a'}{a}$	Hydrate de départ
NiCl ₂	3,543	17,335	-	3,54	0,0	NiCl ₂ -6H ₂ O
CoCl ₂	3,544	17,430	0,25	3,56	- 0,6	CoCl ₂ -6H ₂ O
FeCl ₂	3,579	17,536	-	3,58	0,0	FeCl ₂ -4H ₂ O
MnCl ₂	3,686	17,470	-	3,57	3,1	MnCl ₂ -4H ₂ O
CdCl ₂	3,854	17,457	0,25	3,56	7,6	CdCl ₂ -2H ₂ O
CdBr ₂	3,95	18,67	-	3,81	3,5	CdBr ₂ -4H ₂ O
CdI ₂	4,24	6,84	-	4,19	1,2	
PbI ₂	4,555	6,977	0,265	4,27	6,2	

* a' est le paramètre calculé à partir de c pour un réseau d'ions halogènes qui serait compact et par conséquent $\frac{a' - a}{a}$ mesure l'écart à la compacité parfaite.

4.2 - ESSAIS D'OBTENTION D'ADSORBANTS A SURFACE UNIFORME PAR TRAITEMENTS THERMIQUES D'ECHANTILLONS A SURFACE NON UNIFORME

Nous avons montré au chapitre 2 que des isothermes à marches obtenues sur des surfaces non uniformes se prêtaient cependant à une analyse thermodynamique intéressante. D'abord polarisé par cet aspect de la question, nous avons travaillé sur des adsor-

bants quelconques (voir par exemple les figures* 511, 512, 611, 612). Puis il nous est apparu que seules des surfaces uniformes pouvaient fournir les densités relatives des diverses phases physisorbées, données extrêmement intéressantes si l'on veut accéder à la connaissance de leurs structures moléculaires. La première tentative de préparation de surfaces uniformes a consisté à faire subir des traitements thermiques à nos échantillons d'adsorbants.

Nous présentons d'abord deux expériences préliminaires relatives au chlorure de cadmium et au bromure de cadmium.

$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est déshydraté dans une étuve à 110°C , puis broyé avant d'être mis dans une ampoule qui est soudée à l'appareil d'adsorption. L'échantillon est alors mis sous vide, puis chauffé quelques heures à 150°C . L'isotherme obtenue avec le krypton à la température de l'azote liquide est représentée dans la figure 511. La partie convexe vers l'axe des ordonnées aux faibles pressions, ainsi que la partie très inclinée entre les deux premières marches doivent être attribuées à des adsorptions sur des faces autres que celles de clivage. Un nouveau chauffage de l'échantillon quelques heures à 250°C fait croître sensiblement l'importance relative de la première marche tandis que la surface totale est divisée par un facteur voisin de 2 (figure 512).

Avec le bromure de cadmium on retrouve le même type de résultats. Sur un adsorbant chauffé deux heures à 240°C on obtient les isothermes de la figure 611. Un nouveau chauffage de trois heures à 340°C conduit aux isothermes de la figure 612. On constate que la surface est divisée par un facteur d'environ 4, tandis que l'importance relative de la marche a légèrement augmenté. Nous caractériserons l'adsorbant par le rapport $\frac{a''}{a'}$ des ordonnées des points A'' et A' limitant la première marche supérieurement et inférieurement. Dans le cas d'une surface uniforme ce rapport n'est autre que celui des densités des deux phases en équilibre au cours de la transition. Dans le cas présent $\frac{a''}{a'}$ passe d'environ 1,6 avant traitement à 2 après.

Ces résultats indiquent qu'un recuit de l'adsorbant provoque une recristallisation au cours de laquelle le taux de surface de clivage augmente. Cette augmentation est un fait intéressant, puisque notre but est la préparation d'un adsorbant où une telle face cristallographique soit prépondérante. Par contre, la diminution de la surface totale est un facteur gênant, du fait qu'il rend de plus en plus imprécise la mesure des quantités adsorbées. La situation ne paraît guère encourageante dans la mesure où l'augmentation relative de la surface hexagonale est beaucoup moins rapide que la diminution de la surface totale. Néanmoins nous avons essayé de voir ce que nous permettraient d'obtenir des chauffages plus prolongés à des températures plus élevées.

Le tableau 4.2 donne les températures et les temps de traitement pour un échantillon de CdBr_2 , ainsi que les valeurs de a'' et de $\frac{a''}{a'}$. La figure 613 montre l'évolution des isothermes. Ces résultats indiquent que la surface varie très lentement et que la hauteur relative de la marche se trouve être pratiquement constante. Il semblerait donc qu'ils contredisent les résultats préliminaires qui nous avaient donné une valeur croissante de $\frac{a''}{a'}$. Mais ce n'est pas le cas, car ici la première isotherme a été déterminée après un traitement thermique de 15 heures à 290°C alors que, dans les deux premiers exemples, d'une part avec CdCl_2 la température du premier traitement était restée très basse (150°C),

* Les figures représentant les isothermes d'adsorption sont rassemblées à la fin de la thèse. Leur numérotation est expliquée dans la page qui les précède.

Tableau 4.2

Evolution de la surface d'un échantillon de bromure de cadmium
au cours de traitements thermiques

N° de la courbe de la figure 613	Temps de traitement en heures	Température de traitement	* a''	$\frac{a''}{a'}$
1	15	290°C	256	2,1
2	27	295°C	226	2,6
3	31	320°C	195	2,2
4	6	350°C	184	2,1
5	27	360°C	156	2,2

* a'' et a' sont les ordonnées des points A'' et A' limitant la marche supérieurement et inférieurement. a'' est exprimé en unités arbitraires.

d'autre part avec CdBr_2 la durée du premier chauffage à 240°C avait été de deux heures seulement. En conclusion, il apparaît qu'après un traitement de quelques heures à 300°C, l'adsorbant voit sa surface diminuer assez lentement, et cette diminution ne conduit pas à une augmentation relative de la surface hexagonale. Il y a donc lieu de rechercher d'autres méthodes de préparation d'adsorbants à surfaces uniformes. Celle que nous avons le plus utilisée consiste à sublimer l'adsorbant dans un courant rapide de gaz inerte.

4.3 - PREPARATION D'ADSORBANTS A SURFACE UNIFORME PAR SUBLIMATION DANS UN COURANT RAPIDE DE GAZ INERTE

La figure 4.2 représente un schéma de l'appareillage utilisé. Notre technique ne diffère de celle introduite par GRAIG et Mc INTOSH (1952), puis améliorée par YOUNG et MORRISON (1954) pour une meilleure productivité, que par le mode de récupération du produit sublimé. Tandis que ces auteurs utilisaient la précipitation électrostatique, nous filtrons le courant gazeux sur une toile de nylon.

Tous les adsorbants que nous avons préparés par cette méthode possèdent des hydrates. C'est pourquoi nous séchons le gaz vecteur, l'argon, en le faisant passer sur une colonne de gel de silice, puis dans un serpentin rempli de billes de verre et plongé dans l'oxygène liquide. Notre dispositif expérimental permet en outre la récupération du sublimat sans qu'il vienne au contact de l'air atmosphérique : on le fait tomber dans l'ampoule d'adsorption en tapotant sur le filtre en nylon. Du fait de l'atmosphère desséchée régnant dans l'appareil, les agglomérats de particules et les parois de verre se chargent électrostatiquement. L'application d'une décharge électrique à haute fréquence facilite la chute de l'adsorbant jusqu'au fond de l'ampoule. C'est seulement au cours du transfert et surtout du scellement de l'ampoule à l'appareil d'adsorption que le produit peut se réhydrater. Mais ces opérations sont faites avec célérité : environ cinq minutes après leur début

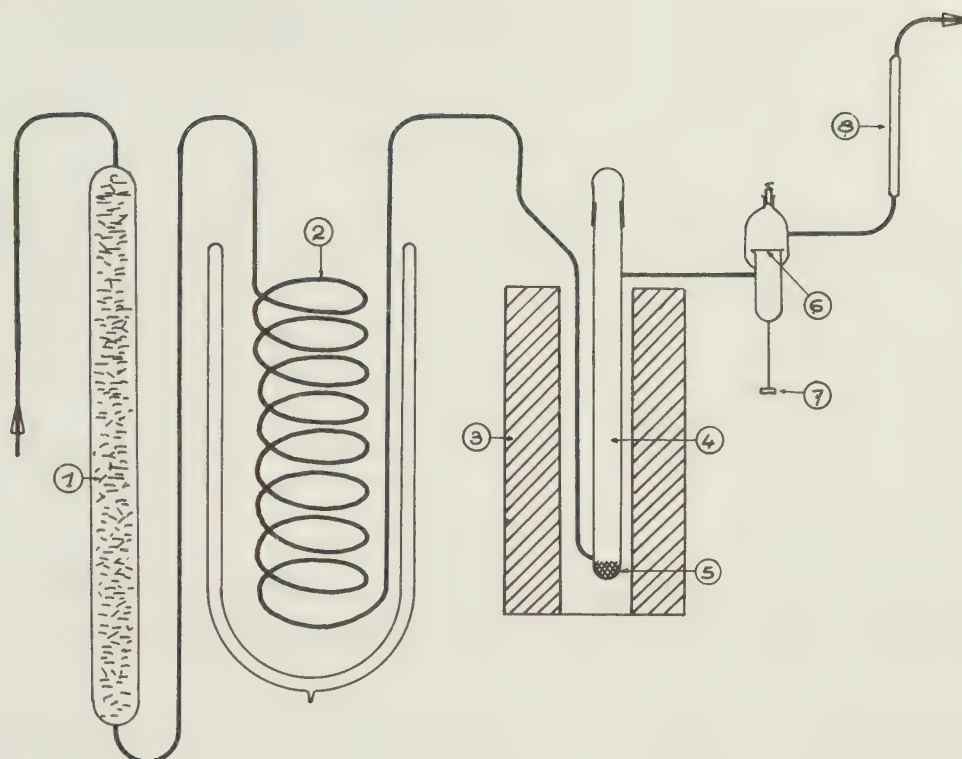


Figure 4.2 - Appareil utilisé pour la sublimation des adsorbants.

1. Gel de silice. 2. Serpentin rempli de billes de verre et plongé dans l'oxygène liquide. 3. Four à température réglable. 4. Tube en verre de silice. 5. Produit à sublimer. 6. Filtre de nylon. 7. Ampoule d'adsorption. 8. Débitmètre.

le produit se trouve sous une pression inférieure à 10^{-5} torr.

Le produit introduit dans l'appareil de sublimation a toujours été l'hydrate (produit Prolabo R.P.) qui est donc desséché in situ, avant la sublimation, en faisant circuler un courant gazeux à une température croissant progressivement jusqu'à environ 300°C . Bien sûr, la partie de l'appareil destinée à récupérer le produit n'est mise en place qu'une fois cette opération préalable achevée.

On sait que la forme d'équilibre d'un cristal est imposée par la relation de Wulff :

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{constante}$$

où σ_i est l'énergie libre superficielle de la face i et h_i la distance du centre du cristal à cette face (figure 4.3).

Cette relation résulte de la minimisation de l'énergie totale (énergie superficielle + énergie volumique) dans des conditions adéquates (voir par exemple DEFAY et PRIGOGINE, 1951). Pour des grands cristaux, l'énergie superficielle ne représente qu'une

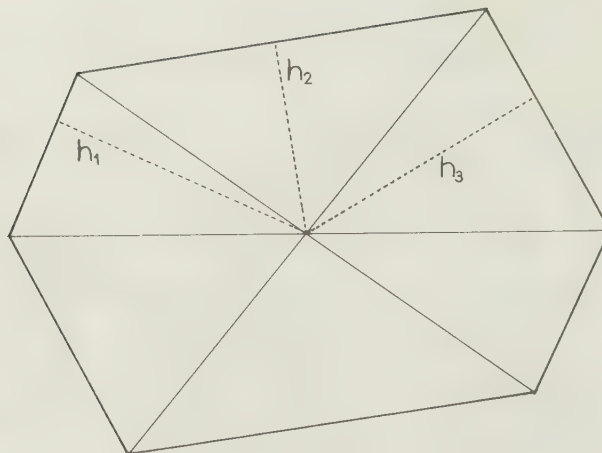


Figure 4.3 - Forme d'équilibre d'un cristal définie par la relation de Wulff

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{constante} \quad (\sigma_i \text{ est la tension superficielle de la face } i)$$

petite fraction de l'énergie volumique, si bien que l'énergie totale est pratiquement insensible à la forme du cristal. C'est seulement pour de très petits cristaux que cette relation a des chances de s'appliquer pratiquement. Pour la mesure précise des isothermes, on a besoin d'adsorbants à surfaces spécifiques élevées, c'est-à-dire constitués de microcristaux. Cette conjoncture s'avère donc favorable, puisque nous souhaitons obtenir des cristaux présentant une prédominance de la surface hexagonale dont l'énergie libre est extrêmement faible par rapport à celle de toute autre face.

Les facteurs sur lesquels nous pouvons agir pour limiter la croissance des cristaux sont la température de sublimation et la vitesse du courant gazeux.

Nous avons généralement effectué la sublimation à une température où la tension de vapeur de l'adsorbant est de l'ordre de 1 torr. Nous n'avons pas entrepris d'étude systématique de l'effet de ce facteur. On doit évidemment s'attendre à ce qu'un abaissement de la température de sublimation conduise à une diminution de la taille des cristaux, c'est-à-dire à un accroissement de la surface spécifique de la poudre obtenue. C'est ce que nous observons effectivement dans le cas du chlorure de nickel (voir tableau 4.3).

Dans toutes nos préparations le débit gazeux a été de l'ordre de 1 l/mn, correspondant approximativement à une vitesse linéaire du gaz de $3,5 \text{ cm s}^{-1}$ dans la zone du four.

Les cristaux formés dans la région de sublimation ne pourront donc y rester qu'une seconde environ, et l'abaissement rapide de la température en dehors de cette région aura pour effet d'arrêter la croissance des uns au détriment des autres.

Invoker la théorie des formes d'équilibre pour expliquer l'apparition préférentielle des faces de base est cependant assez hasardeux, les formes de croissance en différant presque toujours. Mais dans le cas présent une argumentation cinétique sommaire ne conduit pas à des conclusions différentes. Tandis que la croissance perpendiculairement aux faces de base exige la formation d'un germe bidimensionnel et donc une importante sursaturation, au contraire sur toute autre face existent des valences chimiques insaturées où les molécules gazeuses se fixeront préférentiellement. La lenteur de la diffusion de l'halogénure

Tableau 4.3

Tensions de vapeur et températures de fusion des adsorbants * -
 Températures de préparation et surfaces spécifiques des adsorbants
 préparés par sublimation

(Dans le tableau s signifie solide et l liquide)

Composés	Température en °C pour une tension de vapeur de :			Température de fusion en °C	Température de préparation de l'adsorbant en °C	Surface spécifique m ² g ⁻¹
	10 ⁻¹ torr	1 torr	10 torrs			
NiCl ₂	620 s	684 s	767 s	1001	680 et 665	26 et 36
CoCl ₂	594 s	660 s	738 s	740	674	12
FeCl ₂	519 s	582 s	681 l	677	630	18
MnCl ₂		729 l	844 l	650	715	13
CdCl ₂	489 s	558 s	654 l	568	530	33
CdBr ₂	450 s	519 s	607 l	568	495	non mesurée
CdI ₂	402 l	487 l	596 l	387		
PbI ₂	404 s	479 l	571 l	412		

* LANDOLD-BORNSTEIN, Zahlenwerte und Functionen, Springer, Berlin, 1960, vol. II part 2, p. 31.

gazeux dans le gaz inerte peut limiter la vitesse de croissance parallèlement aux plans de base. Toutefois la diffusion superficielle peut pallier cet inconvénient, et de toutes façons la petitesse des cristaux s'oppose à l'apparition d'inhomogénéités de concentration très grandes favorisant la formation de germes et donc la croissance perpendiculairement à ces plans. Il importe aussi de noter l'intérêt qu'il y a à avoir un gaz porteur très pur, certaines impuretés pouvant réagir préférentiellement avec les valences libres des bordures de plans de base et bloquer ainsi leur croissance.

Dans le tableau 4.3 nous avons rassemblé les températures de sublimation des divers adsorbants préparés par cette technique et la surface spécifique des produits obtenus. Cette surface est mesurée par la méthode du point B avec le krypton comme adsorbat. On suppose qu'au point B il s'est formé une monocouche dont la densité est voisine de celle de la couche compacte d'adsorbat solide et l'on prend pour l'aire occupée par une telle molécule

$$\frac{\sqrt{3}}{2} d^2 = 0,866 (4,07)^2 = 14,34 \text{ \AA}^2$$

où d est le diamètre du krypton évalué d'après le paramètre cristallin du réseau cubique à faces centrées du krypton solide à 80 K (POLLACK, 1964). Nous aurons l'occasion de revenir sur cette méthode d'évaluation des surfaces. Toutefois, dans le présent travail, l'aire spécifique des produits étudiés est considérée comme un facteur secondaire. Nous attachant surtout au problème de la mesure des grandeurs molaires de la phase adsorbée, nous avons même parfois négligé de la mesurer (échantillon d'adsorbant non pesé dans le cas de CdBr_2). C'est une erreur bien sûr, car il s'agit là, cependant, d'un paramètre dont il est intéressant d'avoir une valeur approchée si l'on se place dans l'optique de la préparation des adsorbants.

Dans le tableau 4.3 sont également consignées quelques valeurs des tensions de vapeur des adsorbants ainsi que leurs températures de fusion. On constate, dans tous les cas, que la sublimation a été effectuée à une température où la tension de vapeur de l'adsorbant est voisine de 1 torr. Notons que pour le chlorure de manganèse, il ne s'agit pas d'une sublimation mais d'une évaporation.

Nous en arrivons maintenant au problème crucial : celui de l'efficacité de cette technique pour la préparation de poudres adsorbantes à surface uniforme. En d'autres termes, il nous faut répondre à la question : quelle est la fraction de surface hexagonale sur les adsorbants ainsi préparés ?

Cette question n'a pas forcément de signification précise a priori. En effet, s'il va de soi que l'on définisse la surface d'un plan compact comme étant celle du plan réticulaire qui lui est parallèle, par contre, dès l'instant où une face cristallographique présente des gradins ou des crans une telle définition devient discutable. Mais, comme notre but ici est l'élimination de telles faces, la seule question utile est celle de la quantité qui s'y adsorbe.

Le premier corps que nous ayons préparé par sublimation a été le bromure de cadmium. L'isotherme du krypton sur ce substrat dans la région de la monocouche est représentée dans la figure 614. Le rapport $\frac{a''}{a'}$ y est égal à 6,8 et l'on constate donc une augmentation très importante de la fraction de surface hexagonale par rapport aux précédents échantillons. Que les propriétés intrinsèques de cette surface restent inchangées, quel que soit son développement, est mis en évidence par le fait que, dans un graphique $(\log p^{(1)}, \frac{1}{T})$ (figure 615) où $p^{(1)}$ est la pression de transition en première couche, tous les points s'alignent également bien quel qu'ait été le mode de préparation de l'échantillon étudié. S'il est évident que la sublimation conduit à un adsorbant où la surface hexagonale est beaucoup plus développée que sur les autres échantillons, cependant, à l'origine, les isothermes ont une petite partie convexe vers l'axe des ordonnées et il n'est guère facile de dire la proportion qui dans a' est relative à la face hexagonale.

Parmi les autres adsorbants que nous avons préparés de la même façon, avec une égale facilité, se trouvent NiCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 . On peut noter que sur les isothermes du xénon sur NiCl_2 la convexité à l'origine est à peine décelable et la valeur du rapport $\frac{a''}{a'}$ la plus élevée que nous ayons obtenue. Egale à 8,8, elle est voisine de celle que l'on peut déduire des isothermes du krypton sur le graphite exfolié (THOMY, 1968) que nous estimons à environ 11. THOMY pense que sur le graphite exfolié la fraction de surface non hexagonale est négligeable puisque, quel que soit l'échantillon de départ, l'exfoliation conduit toujours à une même forme limite d'isothermes qui serait donc celle du krypton sur la face de clivage du graphite. Il convient alors de noter un résultat qui nous paraît tout à fait remarquable : à la température de 77,3 K, alors que le rapport des densités des phases volumiques solide et gazeuse est de l'ordre du million, celui des phases superficielles

dense et diluée en première couche adsorbée est seulement de l'ordre de dix. Nous signalons cela en tant que curiosité et non pour contester les conclusions de THOMY, car à 77,3 K, dans le cas du couple krypton-graphite, on est déjà très près de la température critique bidimensionnelle liquide-gaz qui est de l'ordre de 86 K et où en tout état de cause la densité de la phase diluée devient égale à celle de la phase condensée et donc a' égal à a'' .

Dans le cas du couple Kr-NiCl₂ on peut constater (figure 112) que la température critique bidimensionnelle est voisine de 84 K et l'on se trouve donc dans une situation assez comparable à celle que l'on a pour le couple Kr-graphite au-dessous de 86 K. Il paraît donc des plus probables que dans a' il y a une fraction importante de krypton adsorbé sur la face hexagonale. Même si ce n'était que la moitié de a' , ce qui nous semble une évaluation plutôt pessimiste, a'' représenterait cependant à 95 % de l'adsorption sur la face hexagonale, et l'on pourra donc obtenir à partir des isothermes une bonne évaluation de la densité des phases denses. Nous aurons l'occasion de discuter ce problème dans chaque cas particulier.

Il nous faut maintenant signaler deux cas où cette technique de préparation d'adsorbants a conduit à des résultats médiocres ou même franchement mauvais.

Tout d'abord celui du chlorure de manganèse MnCl₂. On constate (figures 411 et 412) que le produit broyé a une surface plus uniforme que celui préparé par évaporation. Mais, la température du four étant supérieure à celle de fusion de MnCl₂, nous n'avons plus affaire à une sublimation. En fait, ce sont donc des gouttelettes de MnCl₂ qui se solidifient dans la phase gazeuse et l'on conçoit que la différence d'énergie libre entre une forme plus ou moins sphérique et la forme d'équilibre soit trop faible pour que cette dernière puisse se former, cela d'autant plus que la surface spécifique de la poudre obtenue est alors bien plus faible, et donc la dimension des grains bien plus élevée que dans les autres cas.

Un deuxième exemple plus inattendu est celui du chlorure de cobalt CoCl₂. Pour le meilleur échantillon que nous ayons obtenu, la valeur du rapport $\frac{a''}{a'}$ est de 3,1 (figure 211) et la convexité de l'isotherme d'adsorption vers l'axe des ordonnées est importante. Nous ne voyons aucune raison à cela.

Nous n'avons pas fait de tentatives de préparation des iodures CdI₂ et PbI₂ par sublimation. Compte tenu de leurs températures de fusion et de leurs tensions de vapeur (tableau 4.3) cela est probablement possible pour PbI₂, mais certainement difficile pour CdI₂. Dans ces deux cas, le produit commercial broyé a une surface bien plus uniforme que celle des halogénures possédant des hydrates ayant été simplement déshydratés et broyés (comparer les figures 611 et 711 ou 811).

Nous avons noté que CdI₂ broyé noircissait à la lumière. Ceci montre qu'au cours d'un broyage il n'y a non seulement séparation de paquets de feuillets mais encore rupture de certains feuillets laissant des valences libres pour la fixation photochimique de l'oxygène atmosphérique.

4.4 - PREPARATION DE L'IODURE DE PLOMB PAR PRECIPITATION A PARTIR D'UNE SOLUTION AQUEUSE SATUREE CHAUDE

L'examen d'un dédoublement de la première marche sur les isothermes d'adsorption du krypton sur l'iodure de plomb broyé (voir figure 811) nous a amené à préparer cet adsorbant par une autre voie : la précipitation au cours du refroidissement d'une solution saturée de ce sel. Il est bien connu que l'on obtient, de cette façon, de belles paillettes essentiellement limitées par des plans de base.

La surface spécifique du produit ainsi préparé, de l'ordre de $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, est beaucoup plus faible que celle des adsorbants sublimés. Par contre le développement des plans de base y est du même ordre de grandeur.

On constate que les premières marches des isothermes du krypton sur ce substrat ne sont pas aussi verticales que sur le produit broyé, mais que le dédoublement de la première marche a disparu. Nous reviendrons sur ces deux points lors de la discussion de nos résultats.

4.5 - CONCLUSION

La sublimation dans un courant de gaz inerte paraît une technique extrêmement intéressante pour la préparation de surfaces uniformes d'adsorbants à structure lamellaire. Mais elle nous a également donné de bons résultats pour la préparation de poudres de zinc (LARHER et MAURICE, 1968), et cela, bien que le zinc ait été porté à 560°C , très au-dessus de sa température de fusion qui est de 420°C . Enfin des tentatives de préparation d'halogénures alcalins ont donné d'excellents résultats pour NaBr (surfaces plus uniformes que celle de FISHER et Mc MILLAN (1958)), mais assez curieusement, sont restées très décevantes pour d'autres halogénures (LARHER, résultats non publiés).

Toutefois, il ne faudrait pas considérer cette méthode comme une panacée. Compte tenu de l'extrême diversité de la structure de la matière et des propriétés qui en résultent, il serait aberrant de vouloir donner a priori une méthode générale de préparation d'adsorbants à surface uniforme. Il y a lieu de tenir compte, dans chaque cas particulier, des propriétés physico-chimiques des substrats que l'on veut étudier.

Ainsi GENOT et DUVAL (1967) ont préparé des métaux à surface uniforme par des techniques très diverses : réduction d'oxyde pour Fe, Ag, Au ; décomposition de composés carbonyles pour Fe, Ni, etc ... Quant à DUVAL et THOMY (1964), ils ont préparé la surface la plus uniforme que l'on connaisse à présent, celle du graphique exfolié par une technique très particulière : l'exfoliation par explosion thermique de composés d'insertion de FeCl_3 avec le graphite.

CHAPITRE 5

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'examen de l'efficacité des méthodes de préparation des adsorbants nous a amené à donner, au paragraphe précédent, un premier aperçu de nos résultats expérimentaux. Avant d'en aborder la présentation systématique, il nous faut maintenant faire un examen critique des techniques expérimentales mises en oeuvre pour la détermination des isothermes d'adsorption.

5.1 - MESURE DES PRESSIONS ET DES QUANTITES ADSORBEES

Pour la mesure de la quantité adsorbée en fonction de la pression, nous avons utilisé deux appareils volumétriques : dans l'un la pression est mesurée avec un manomètre en U à huile Apiezon B, dans l'autre avec un appareil dont le principe est celui de la jauge de MacLeod.

5.1.a - Appareil à manomètre en U à l'huile Apiezon B

Le schéma de cet appareil est représenté dans la figure 5.1. Nous avons mesuré la densité de l'huile à 23°C. Bien que sa mise sous vide donne lieu à un dégazage impressionnant, sa masse volumique ne s'en trouve pas affectée. Nous avons trouvé :

- masse volumique avant dégazage = $0,8652 \text{ g.cm}^{-3}$
- masse volumique après dégazage = $0,8651 \text{ g.cm}^{-3}$

Son coefficient de dilatation thermique étant égal à $1/1800$ (valeur donnée par le fabricant Shell-Saint-Gobain) et la température du laboratoire étant maintenue constante à 23°C à mieux que $\pm 0,5^\circ\text{C}$, les erreurs provenant des fluctuations de température restent donc inférieures à $1/3600$, et peuvent être négligées. Nous avons vérifié que, dans les conditions opératoires, la dissolution du krypton dans cette huile restait négligeable pendant vingt quatre heures. Les lectures des hauteurs d'huile sont faites au cathétomètre en visant le bas du ménisque. On estime à 0,1 mm l'erreur absolue maximale dans une telle mesure et, par conséquent, la précision relative est meilleure que $1/100$ pour des pressions supérieures à 1 cm d'huile. S'il est extrêmement avantageux d'avoir un liquide manométrique mouillant le verre, et d'être ainsi débarrassé des difficultés liées à la capillarité, il s'introduit, par contre, un léger inconvénient dû au fait qu'après un changement de pression de petites quantités d'huile continuent à s'écouler sur les parois du tube manométrique, et font monter les deux niveaux.

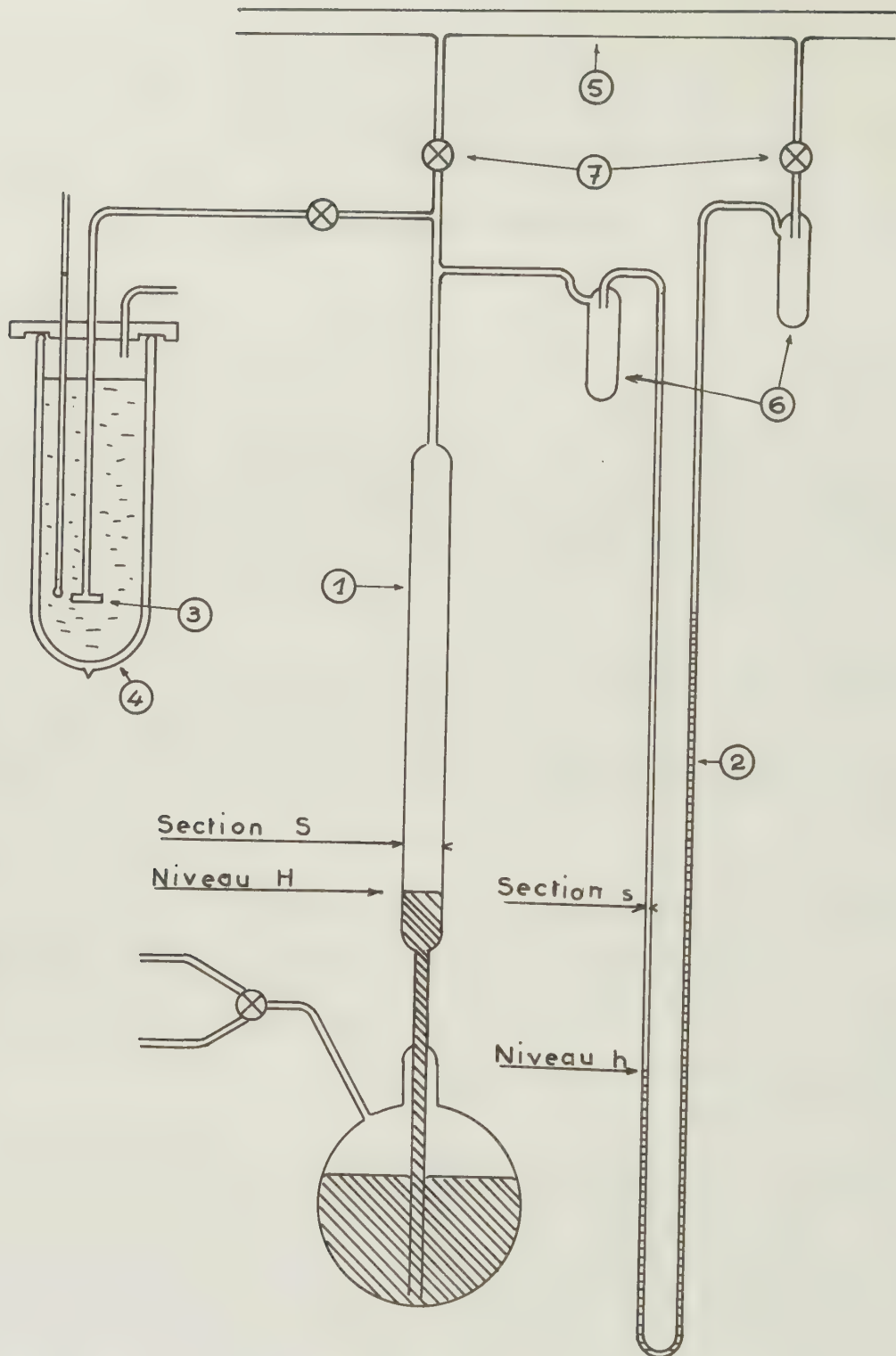


Figure 5.1 - Appareil d'adsorption à manomètre à huile Apiezon B

1. Tube calibré $\varnothing$ 30 mm.
2. Manomètre à huile Apiezon B.
3. Ampoule d'adsorption.
4. Cryostat.
5. Ligne à vide et réservoirs de gaz.
6. Gardes d'huile.
7. Robinets graissés.

Toutefois, ces variations sont faibles et on peut pallier cet inconvénient en encadrant la lecture du niveau le plus bas, par exemple, par deux lectures du niveau le plus haut dont on fait la moyenne.

Le principe de la mesure des quantités adsorbées est le même pour les deux appareils, et nous n'en parlerons donc qu'une fois exposée la méthode de mesure des pressions avec le second.

5.1.b - Jauge de MacLeod modifiée

Cet appareil déjà décrit par l'auteur (LARHER, 1960) est représenté schématiquement dans la figure 5.2 où apparaît également la signification des symboles utilisés dans les calculs ci-dessous. Faisant à la fois fonction de burette à gaz à volume continûment variable et de jauge de MacLeod à taux de compression doublement variable, il permet des mesures dans une gamme étendue de pressions, et la détermination d'un grand nombre de points d'une isotherme pour une seule introduction de gaz, c'est-à-dire sans que les erreurs ne viennent s'ajouter d'une mesure à l'autre. Ne comportant aucun robinet graissé, il permet de maintenir un excellent vide (remontée de pression de l'ordre de 5.10^{-5} torr en 12 heures). Signalons, en outre, qu'un étuvage de l'appareil (MAURICE, 1970) a permis de conserver pendant 48 heures un vide non mesurable avec la jauge (pression inférieure à 10^{-6} torr).

La pression p est donnée par l'équation :

$$p = \frac{sh' h''}{SH - A} \quad (5.1)$$

où A est un volume constant déterminé de la façon suivante. On introduit une quantité initiale de gaz $sh'_0 h''_0$ dans le capillaire de compression de la jauge de MacLeod. Ce gaz est ensuite détendu dans le volume $B + SH - A$, (B est un volume auxiliaire introduit à la place de l'ampoule d'adsorption), puis la quantité contenue dans le volume $SH - A$ mesurée dans le capillaire, soit $sh'h''$. On a la relation :

$$\frac{sh'_0 h''_0}{B + SH - A} = \frac{sh'h''}{SH - A} \quad (5.2)$$

qui s'écrit encore :

$$y = Ax + B \quad (5.3)$$

où

$$x = \frac{h'_0 h''_0}{h' h''} - 1 = \frac{h'_0 h''_0 - h' h''}{h' h''} \quad (5.4)$$

et

$$y = SH \left(\frac{h'_0 h''_0}{h' h''} - 1 \right) = SH \frac{h'_0 h''_0 - h' h''}{h' h''} \quad (5.5)$$

Les constantes A et B sont déterminées par la méthode des moindres carrés. Les résultats pour A sont donnés dans le tableau 5.1. La valeur obtenue pour le volume auxiliaire B , qui ne présente pas d'intérêt, n'y figure pas.

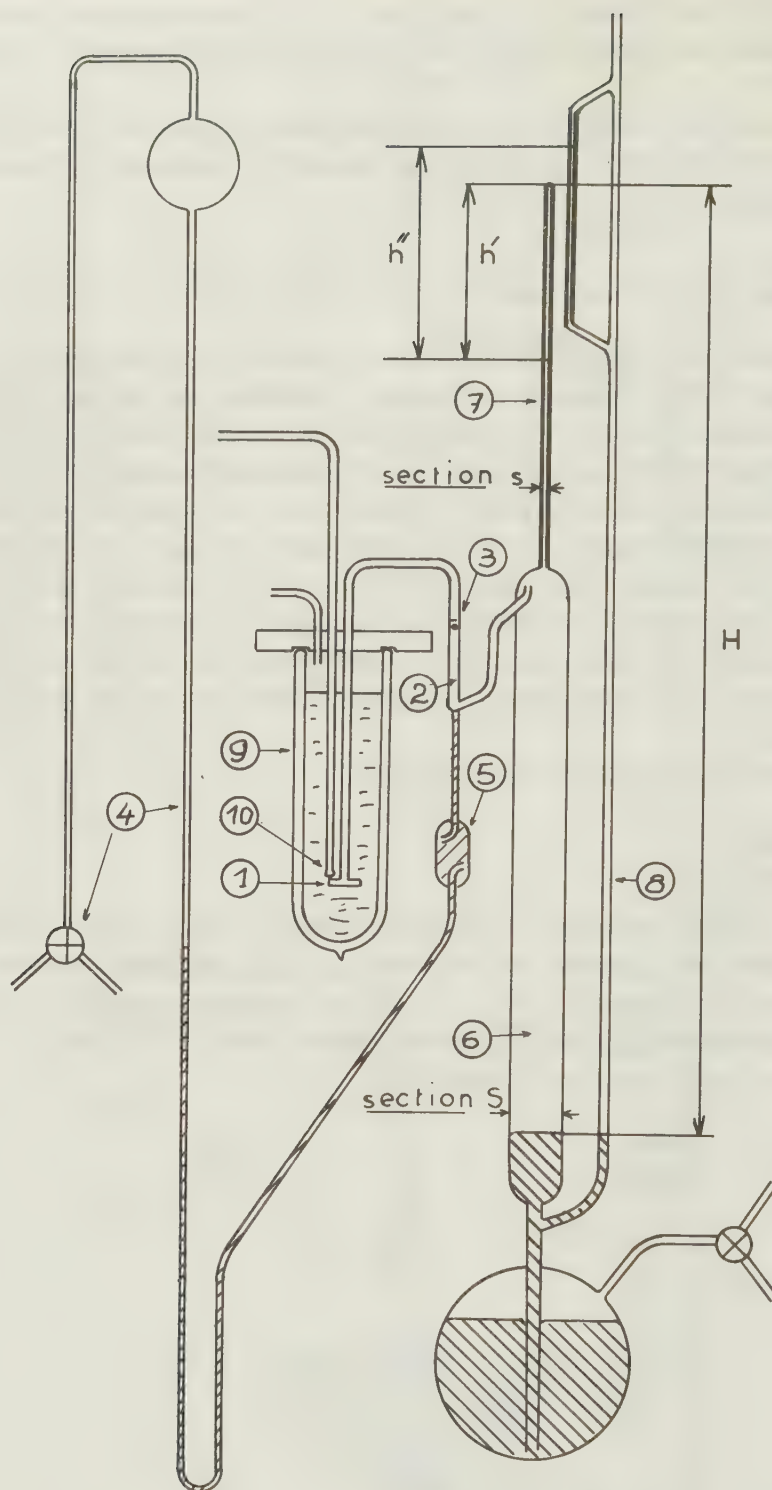


Figure 5.2 - Appareil d'adsorption à jauge de Mac Leod modifiée

1. Ampoule d'adsorption. 2. Vanne à mercure. 3. Soupape à bille de verre. 4. Dispositif d'ouverture et de fermeture de la vanne. 5. Piège à bulles d'air. 6. Tube calibré $\varnothing$ 34,5 mm. 7. Capillaire calibré $\varnothing$ 2 mm. 8. Tube reliant l'appareil à la ligne à vide et aux réservoirs de gaz. 9. Cryostat. 10. Tube thermométrique.

Tableau 5.1

Détermination de la constante A de l'appareil d'adsorption

Gaz utilisé : Krypton

Nombre de points expérimentaux	A cm ³	Intervalle de confiance à 90 %
8	341,9	± 0,6
7	341,9	± 0,4
8	340,2	± 0,9
9	341,7	± 0,8
7	340,9	± 0,6

Seul le résultat $A = 340,2 \text{ cm}^3$ s'écarte notablement des autres. Comme son intervalle de confiance est le moins bon, nous l'avons éliminé et pris comme valeur de A la moyenne des autres valeurs, soit $341,5 \text{ cm}^3$. L'erreur aléatoire sur l'évaluation de A peut être considérée comme négligeable. Cependant n'y-a-t-il pas de causes d'erreurs systématiques ?

L'équation (3) ne contenant pas la section s du capillaire, l'erreur sur A ne peut donc provenir que d'erreurs sur S ou sur H, h'_0 , h''_0 , h' , h'' . Celle sur S est inférieure au 1/1000 (tube calibré fourni par CHANCE avec une tolérance de $\pm 0,01 \text{ mm}$ sur le diamètre qui est de $34,5 \text{ mm}$). H, h'_0 , h''_0 , h' , h'' , sont mesurées au cathétomètre en visant la base du ménisque du mercure. L'erreur relative sur la hauteur H, toujours supérieure à 50 cm , est négligeable. Reste celle sur h'_0 , h''_0 , h' et h'' . Pour minimiser l'erreur sur x et y il y a lieu de prendre une valeur maximale de h'_0 et h''_0 et de choisir le volume B de telle sorte que $h'_0 h''_0 - h' h''$ et $h' h''$ soient du même ordre de grandeur, c'est-à-dire de le prendre égal à la valeur moyenne de $SH - A$. Dans ces conditions, les valeurs de h'_0 , h''_0 , h' , h'' ont toujours été supérieures à 200 mm et donc suffisamment élevées pour que les erreurs sur leurs mesures n'entraînent aucune erreur systématique importante, ainsi que nous le verrons dans la suite.

Essayons maintenant d'évaluer la précision des mesures de pression. Le fonctionnement optimal de la jauge a lieu pour $h' = h'' = h$, et l'on a toujours opéré au voisinage de cette condition. La pression p est alors donnée par la formule :

$$p = \frac{sh^2}{SH - A} \quad (5.6)$$

Donc

$$\left| \frac{\Delta p}{p} \right| \leq \frac{|\Delta(SH - A)|}{SH - A} + \frac{|\Delta s|}{s} + 2 \frac{|\Delta h|}{h} \quad (5.7)$$

$SH - A$ étant presque toujours pris supérieur à 200 cm^3 le premier terme de cette inégalité est faible. Le second est au plus égal à 1/100 : en effet le tube calibré Veridia utilisé comme capillaire est fourni par CHANCE avec une tolérance de $0,01 \text{ mm}$ sur le diamètre

qui est de 2 mm. L'erreur sur ce terme, bien que non négligeable, a l'avantage d'être constante, et, de ce fait, n'aura aucune incidence grave sur nos résultats. Le volume SH - A variant peu au cours des expériences ($200 \leq SH - A \leq 400$), le troisième terme de l'inégalité (7) sera sensiblement proportionnel à $\frac{1}{\sqrt{p}}$. Si l'on donne à SH - A sa valeur moyenne, 300 cm³, l'équation (6) devient :

$$h^{mm} = 100 (30 p^{torr}/\pi)^{1/2}$$

(5.8)

L'erreur maximale sur les hauteurs h' et h", lues au cathétomètre étant estimée à 1/10^{mm}, nous avons calculé à l'aide de cette formule $\frac{2|\Delta h|}{h}$ en fonction de p. Les résultats du calcul figure dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2

Erreur sur la mesure des pressions
provenant de la lecture des hauteurs h' et h"

p^{torr}	h^{mm}	$2 \frac{ \Delta h }{h}$
1	309	$\frac{1}{1500}$
10^{-1}	98	$\frac{1}{500}$
10^{-2}	30,9	$\frac{1}{150}$
10^{-3}	9,8	$\frac{1}{50}$

Ce tableau donne une idée assez correcte de la reproductibilité des mesures de pression au cours desquelles on fait varier simultanément h' et h". Mais il ne rend pas compte de deux erreurs systématiques pouvant entacher les mesures.

Il y a tout d'abord celles dues aux phénomènes de capillarité. Si l'état de propreté des deux capillaires de la jauge est différent, il peut en résulter une dénivellation assez importante. Nous avons constaté, lorsque toutes nos manipulations ont été terminées, que, sous vide excellent, on avait h' - h" = 1 ± 0,2 mm, cette différence restant à peu près constante sur toute la hauteur des capillaires. Ainsi la pression sous laquelle est comprimé le gaz n'est pas h" mm, mais (h" + 1) mm.

La deuxième cause d'erreur provient de ce que le volume de compression n'est pas égal en toute rigueur à sh', par suite d'une non planéité du sommet du capillaire et d'un effet d'optique dû à la sphéricité de sa surface externe. Tout se passe comme si la valeur h' mesurée était trop élevée. Une étude faite par MAURICE (1970), après la fin de nos manipulations, indique une compensation à peu près parfaite des erreurs sur h' et h". Mais il est à craindre que l'état de propreté du capillaire ait notablement évolué et que l'on n'ait pas toujours eu une telle compensation. En supposant qu'intervienne seule l'erreur sur h' qui est de 1 mm, les erreurs systématiques sur la pression qui en résulteraient seraient assez importantes. Elles ont été calculées et portées dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3

Erreur sur la pression pouvant résulter
d'une valeur de h' trop élevée de 1 mm

p^{torr}	h^{mm}	$\frac{ \Delta h }{h}$
1	309	1/300
10^{-1}	97,7	1/100
10^{-2}	30,9	1/30
10^{-3}	9,8	1/10

Nous nous plaçons là dans les conditions les plus défavorables, et nos mesures de tensions de vapeur du krypton et du xénon (voir chapitre 6) indiquent que les erreurs réelles ont toujours été bien inférieures à celles indiquées dans ce tableau. Cependant nous montrerons que même une erreur aussi grande ne modifie pas l'allure générale de nos résultats.

Entre 1,5 et 2,4 torrs, nous avons comparé les indications de la jauge de MacLeod à celles d'un manomètre à l'huile Apiezon B. Le tableau 5.4 résume les résultats.

Tableau 5.4

Comparaison des pressions p_2 de la jauge MacLeod modifiée
et p_1 d'un manomètre en U à l'huile Apiezon B à 23°C

p_1 mm huile	24,20	25,17	29,71	33,60	37,28
p_2 mm Hg	1,528	1,596	1,874	2,131	2,369
$\frac{p_1}{p_2}$	15,84	15,77	15,85	15,77	15,74

La valeur moyenne du rapport $\frac{p_1}{p_2}$ est de 15,795 et l'écart type estimé sur cette valeur $\sigma_m = 0,018$. De la table de Student on déduit que $15,75 \leq \frac{p_1}{p_2} \leq 15,84$ avec une probabilité de 95 %. Le rapport $\frac{p_1}{p_2}$ diffère donc de façon significative du rapport de densité du mercure à celle de l'huile qui à 23°C est $k = \frac{13,539}{0,865} = 15,65$.

Cependant la comparaison de la jauge de MacLeod modifiée avec le manomètre en U a été faite dans un domaine trop restreint de pressions pour que l'on puisse affirmer que le rapport $\frac{p_1}{p_2}$ soit indépendant de la pression. Une correction des pressions de la jauge utilisant le facteur $\frac{15,795}{15,652} = 1,009$ serait sans grande signification pour des pressions de 10^{-2} torr. C'est pourquoi nous ne ferons aucune correction de pression pour les diverses isothermes. Par contre, nous corrigerons les tensions de vapeur du krypton que nous avons mesurées et qui sont toutes supérieures à 0,5 torr.

Nous avons supposé dans les mesures de pressions à la jauge de MacLeod modifiée que le gaz utilisé obéissait à la loi des gaz parfaits. Cette approximation est justifiée : dans le cas du krypton, on peut déduire du deuxième coefficient du viriel que, dans nos conditions opératoires, l'erreur maximale sur les pressions résultant de l'imperfection du gaz est inférieure à 1/1000.

Pour la transformation en torrs des pressions obtenues en mm de mercure il y a lieu de tenir compte de la température et de la valeur de l'accélération de la pesanteur g , c'est-à-dire de multiplier les pressions lues par :

$$\frac{\text{densité du mercure à } 23^{\circ}\text{C}}{\text{densité du mercure à } 0^{\circ}\text{C}} = \frac{13,539}{13,595} = 0,9958$$

et par

$$\frac{g_{\text{Saclay}}}{g_{\text{normal}}} = \frac{980,81}{980,665} = 1,0002$$

La deuxième correction est tout à fait négligeable. Quant à la première, de l'ordre du 1/250, elle est également bien inférieure aux erreurs que l'on peut faire sur la mesure des pressions au-dessous de 0,5 torr. On n'en a donc tenu compte que pour les tensions de vapeur du krypton qui sont toutes supérieures à cette valeur.

Jusqu'à présent nous n'avons parlé que des pressions lues à la jauge. Celles régnant dans l'ampoule d'adsorption peuvent en différer pour deux raisons.

Tout d'abord à cause de l'entraînement par la vapeur de mercure. Ce phénomène semble être négligeable d'après une étude récente (MAURICE, 1970).

Il y a enfin les corrections d'effusion thermique. Elles sont importantes et ont été faites en utilisant la formule empirique de TAKAISHI et SENSUI (1963) :

$$p'' = p' \left(1 + \frac{\sqrt{\frac{T''}{T'}} - 1}{AX^2 + BX + C\sqrt{X} + 1} \right) \quad (5.9)$$

où

$$X = \frac{2 p' d}{T' + T''} \quad (5.10)$$

p' et T' sont la pression et la température dans la jauge, p'' et T'' ces mêmes grandeurs dans l'ampoule d'adsorption. d est le diamètre du tube plongeant dans le cryostat. Nous avons pris pour A , B et C les valeurs de TAKAISHI et al. (1963). Elles sont données dans le tableau 5.5. Les calculs numériques pour l'équation (9) ont été effectuées sur IBM 360.

Tableau 5.5

Constantes de la formule de TAKAISHI et SENSUI (1963).

Unités : pressions en torrs, températures en degrés Kelvin, diamètre en mm.

Gaz	$A \times 10^{-5}$	$B \times 10^{-2}$	C
Krypton	14,5	15,0	13,7
Xénon	35	41,4	10
Méthane	14,5	15,0	13

Il est à noter que pour le xénon les valeurs des constantes sont considérées par les auteurs comme moins sûres que pour les autres gaz, les données expérimentales ayant servi à les

déterminer étant, dans ce cas, peu nombreuses. Le diamètre d du tube plongeant dans le cryostat, de l'ordre de 4 mm, n'est pas connu avec une grande précision. Cependant, nous avons vérifié que, même lorsque les corrections d'effusion thermique deviennent importantes, l'erreur qui résulte d'une mauvaise connaissance de d reste faible. Ainsi avec le krypton à 80 K pour $d = 4$ mm et $p' = 18,6 \cdot 10^{-3}$ torr, on a $p'' = 14,28 \cdot 10^{-3}$ torr. Si d était égal à 3,9 mm ou à 4,1 mm, on aurait $p'' = 14,34 \cdot 10^{-3}$ torr ou $p'' = 14,22 \cdot 10^{-3}$ torr.

5.1.c - Mesure des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées sont mesurées par volumétrie. Nous allons d'abord exposer les calculs pour la jauge de MacLeod modifiée. On attribue à la partie de l'appareil se trouvant au-delà de la vanne à mercure un volume fictif V , appelé volume mort, permettant de le considérer comme se trouvant à la température ambiante. Si V' et V'' sont les fractions de ce volume respectivement à la température ambiante T' et à la température du cryostat T'' , on aura :

$$V = V' + \frac{T'}{T''} V'' \quad (5.11)$$

Dans le cas de la jauge de MacLeod modifiée, V est déterminé grâce à la formule (2) (où il faut prendre $B = V$), en utilisant un gaz non adsorbable vers 80 K. On prend l'hélium qui s'adsorbe peu à cette température.

En fait V est mesuré avant de commencer l'expérience d'adsorption. Il y aurait lieu de lui apporter une correction en cours de manipulation par suite de l'abaissement du niveau du fluide cryostatique (voir paragraphe 5.2), qui peut atteindre jusqu'à 5 cm. Le diamètre du tube plongeant dans l'azote ou l'oxygène liquide étant de 4 mm, la valeur maximale de cette correction sera d'environ de $5 \times \frac{4\pi}{100} \left(\frac{296}{80} - 1 \right) \approx 1,6 \text{ cm}^3$. Ceci entraîne une erreur relative assez importante sur le volume mort qui a généralement été compris entre 15 cm^3 et 30 cm^3 ; mais celui-ci n'intervenant dans les calculs qu'ajouté au volume $SH - A$, toujours supérieur à 180 cm^3 , l'erreur sur la quantité de gaz contenue dans le volume $SH - A + V$ reste en définitive inférieure à 1 %.

La formule (11) est valable tant qu'il n'y a pas de corrections d'effusion thermique à faire. Dans le cas contraire, elle doit être remplacée par la formule :

$$V = V' + \frac{T'}{T''} \frac{p''}{p'} V'' \quad (5.12)$$

Les tableaux 5.6 et 5.7 résument dans deux cas typiques l'influence du facteur $\frac{p''}{p'}$ sur le volume mort. La mesure du volume mort avec l'hélium est faite dans des conditions où $\frac{p''}{p'} = 1$. Si l'on voulait que l'erreur sur $SH - A + V$ reste inférieure à 1 %, il y aurait donc lieu de faire une correction au-dessous 0,05 torr pour le krypton et de 0,02 torr pour le xénon. Nous ne l'avons pas faite. Cela affecte assez peu les isothermes du krypton, mais beaucoup plus celles de xénon. Nous en tiendrons compte lors de l'exposé de nos résultats expérimentaux.

Une fois le volume mort déterminé la mesure des quantités adsorbées ne pose pas de problème. Si une quantité initiale $sh'_o h''_o$ d'adsorbat est introduite dans l'appareil, et qu'une pression p y règne une fois l'équilibre d'adsorption établi, la quantité adsorbée est :

$$(pV)_{\text{adsorbé}} = sh'_o h''_o - p (SH - A + V) \quad (5.13)$$

Pour que la précision sur la mesure de cette grandeur reste bonne il ne faut

Tableau 5.6

Influence de l'effusion thermique sur le volume mort.

Gaz : Krypton ; $V' = 4 \text{ cm}^3$, $V'' = 5 \text{ cm}^3$, $T' = 296 \text{ K}$, $T'' = 80 \text{ K}$

$10^3 p' \text{ torr}$	$10^3 p'' \text{ torr}$	p''/p'	$\frac{T'p''}{T''p'} V'' \text{ cm}^3$	$V \text{ cm}^3$
très grand		1	18,5	22,5
500	498,7	0,997	18,4	22,4
100	95,8	0,958	17,7	21,7
50	44,9	0,898	16,6	20,6
30	25,0	0,833	15,4	19,4
20	15,6	0,78	14,4	18,4
10	7,0	0,70	13,0	17,0

Tableau 5.7

Influence de l'effusion thermique sur le volume mort.

Gaz : Xénon , $V' = 4 \text{ cm}^3$, $V'' = 5 \text{ cm}^3$, $T' = 296 \text{ K}$; $T'' = 90 \text{ K}$

$10^3 p' \text{ torr}$	$10^3 p'' \text{ torr}$	p''/p'	$\frac{T'p''}{T''p'} V''$	V
très grand		1	16,5	20,5
50	47,6	0,952	15,7	19,7
30	27,4	0,913	15,1	19,1
20	17,4	0,87	14,3	18,3
10,0	7,9	0,79	13,0	17,0
5,0	3,6	0,72	11,9	15,9

pas qu'elle devienne faible par rapport à $sh'_o h''_o$ et à $p (SH - A + V)$. Ceci implique un choix judicieux de la surface totale de l'échantillon d'adsorbant à étudier en fonction de la zone de pression où l'on travaille. Dans ces conditions la précision sur la mesure des quantités adsorbées est du même ordre de grandeur que celle sur les pressions, donc très variable. Dans chaque cas particulier où nous serons amenés à utiliser ces grandeurs, nous examinerons leur précision.

Jusqu'à présent nous n'avons exposé les calculs que pour la jauge de MacLeod modifiée. Pour l'appareil à manomètre à huile ils sont beaucoup plus simples. H , h , S , s ayant la signification apparaissant dans la figure 5.1, on détermine une constante A grâce à l'équation

$$p (A - (hs + HS)) = (pV)$$

où (pV) , la quantité de gaz contenue dans l'appareil, est constante lorsque varient h , H et p . La suite des calculs est analogue à ceux déjà exposés pour la jauge de MacLeod modifiée.

Les quantités adsorbées ont été calculées en $\text{cm}^3 \times \text{mm Hg}$ à 23°C . Elles sont exprimées en micromoles sur les courbes expérimentales. 1 micromole = $18,5 \text{ cm}^3 \times \text{mm Hg}$ à 23°C .

5.2 - MESURE DES TEMPERATURES : CRYOSTAT ET THERMOMETRE

La tension de vapeur d'une phase condensée pure est approximativement une fonction exponentielle de l'inverse de sa température absolue. Il en résulte que de petites variations de la température d'un liquide provoquent des changements très importants de sa tension de vapeur et inversement. Cette propriété présente un double intérêt sur le plan pratique : il s'ensuit, d'une part qu'avec un manomètre de qualité moyenne on peut faire un excellent thermomètre, et d'autre part qu'avec un bon manostat on peut faire un très bon cryostat. Mais elle présente, par contre, l'inconvénient qu'un thermomètre ou un cryostat à tension de vapeur utilisant un tel fluide ne pourront être utilisés que dans un intervalle restreint de température, à moins que l'on ne dispose de manomètres et de manostats permettant de travailler dans un domaine très étendu de pressions. On peut toutefois pallier partiellement ce désavantage en utilisant diverses substances cryostatiques et thermométriques.

Dans la mesure où très peu d'études thermodynamiques ont été faites sur les transitions du premier ordre en phase adsorbée (à notre connaissance il n'y a que celles de FISHER et Mc MILLAN (1958) et celle de THOMY (1968)) un vaste champ d'expérience s'offrait à nous, et c'est pourquoi nous avons pensé que, dans une première étape du moins, on pouvait restreindre le domaine de température étudié. Dans le choix de ce domaine nous avons été guidés uniquement par les facilités expérimentales. Ainsi avons-nous pris comme liquide cryostatique l'oxygène et l'azote que l'on peut se procurer le plus facilement.

Le schéma de notre cryostat est présenté dans la figure 5.3. L'oxygène ou l'azote gazeux sont pompés à travers un verre fritté dont une fraction est recouverte de mercure. Le système est autorégulateur puisqu'une augmentation de pression dans le cryostat, résultant d'une élévation de sa température, provoque un accroissement de la surface découverte du verre fritté, donc de la vitesse de pompage et d'extraction de la chaleur du cryostat, et tend, en définitive, à faire diminuer sa température.

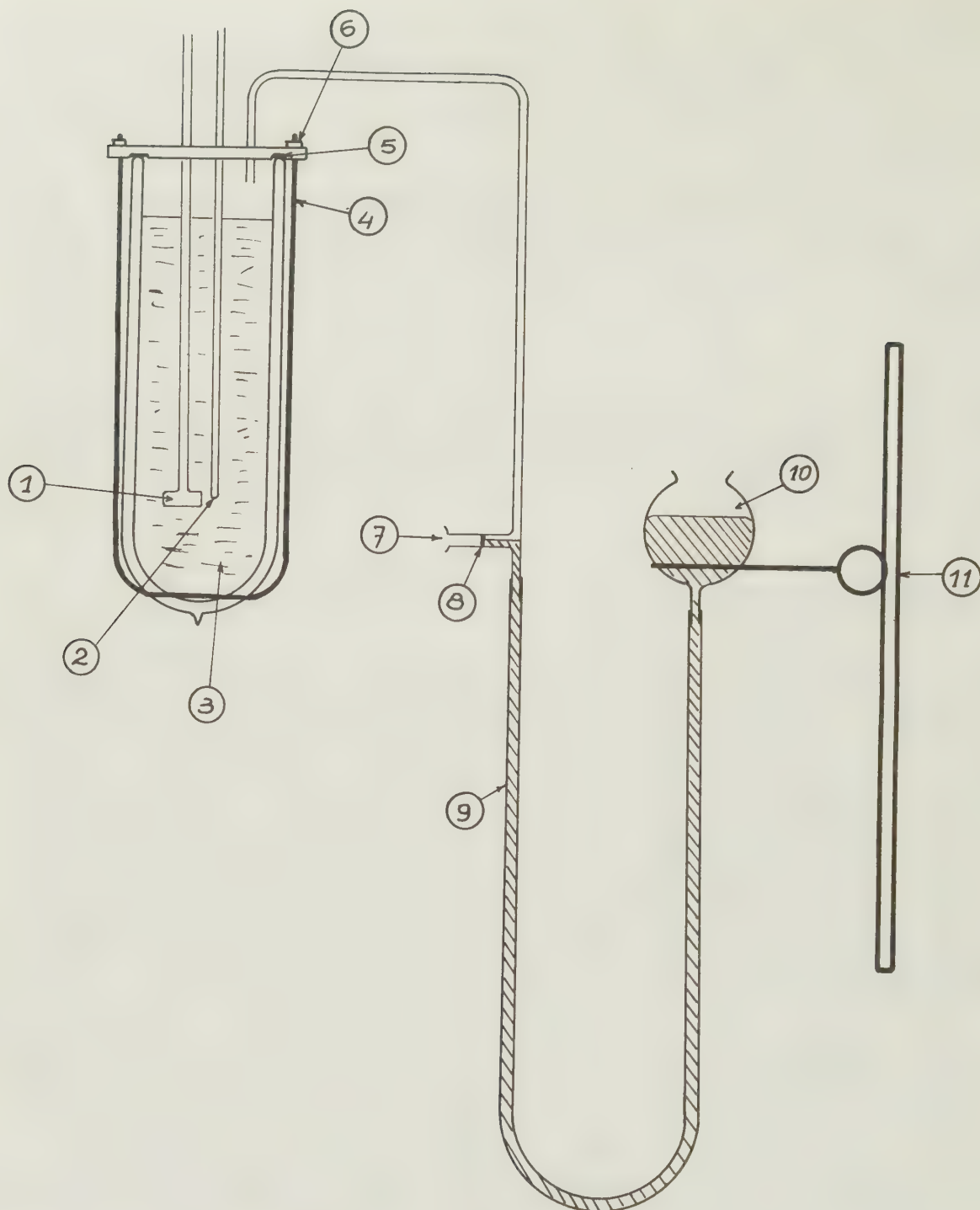


Figure 5.3 - Cryostat

1. Ampoule d'adsorption. 2. Tube du thermomètre à tension de vapeur.
 3. Vase Dewar rempli du fluide cryostatique. 4. Berceau métallique soutenant le Dewar. 5. Joint de caoutchouc. 6. Trois écrous de serrage. 7. Raccord branché sur une pompe à vide. 8. Verre fritté. 9. Tube souple. 10. Réservoir de mercure. 11. Crémaillère et roue dentée permettant de faire varier le niveau du mercure.

Le dispositif est utilisable aussi bien au-dessus qu'au-dessous de la température normale d'ébullition de l'oxygène ou de l'azote liquide. Une partie de l'appareil étant en verre, nous n'avons jamais dépassé une pression supérieure à une atmosphère et demie. Quant à la pression minimale d'utilisation, elle a été d'une demi-atmosphère. Le domaine de température où nous avons pu travailler dans ces conditions s'étend de 72 à 92 K.

Le temps mis par le cryostat pour atteindre un état stationnaire est évidemment d'autant plus important que la pression d'évaporation choisie est éloignée de la pression atmosphérique. Au maximum elle a été de trois heures. Toutefois on n'atteint pas une température rigoureusement constante. Au fur et à mesure que le niveau du fluide cryostatique s'abaisse, le flux de chaleur qu'il reçoit diminue, et le maintien de sa température nécessite une vitesse de pompage moindre. De ce fait, la surface découverte de verre fritté devient plus faible, ainsi donc que la pression d'évaporation et la température du cryostat. Pour pallier cet inconvénient, le réservoir de mercure est fixé sur un support à crémaillère actionné manuellement, qui permet de maintenir la température constante.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, celle-ci est mesurée avec un thermomètre à tension de vapeur. Les fluides thermométriques utilisés ont été l'azote, l'argon et l'oxygène. Les pressions sont mesurées avec un manomètre à mercure. Leur conversion en températures se fait le plus simplement sur un diagramme $(\log p, \frac{1}{T})$ où les points s'alignent remarquablement bien. Les données utilisées pour les tensions de vapeur ont été celles de MOUSSA et al. (1966) pour l'azote, celles de FLUBACHER et al. (1961) pour l'argon et celles de MUIJLWIJK et al. (1966) pour l'oxygène. L'erreur maximale sur la pression étant estimée à ± 1 torr on peut voir que la température sera connue à mieux de $\pm 0,02$ K. L'analyse de nos mesures de tensions de vapeur du krypton (chapitre 6) montre que cette précision a été effectivement atteinte.

Le bain cryostatique n'étant pas agité, on peut se demander si le cryostat a une température uniforme. En fait, pour minimiser les erreurs pouvant provenir d'inhomogénéités éventuelles, l'ampoule d'adsorption et le bulbe du thermomètre sont placés l'un près de l'autre (figure 5.3). Cependant une étude faite par MAURICE (1970), qui utilisait deux thermomètres plongeant à des niveaux distants de 22 cm, a montré que les températures y différaient au maximum de 0,03 K.

CHAPITRE 6

TENSIONS DE VAPEUR DU KRYPTON ET DU XENON

6.1 - GENERALITES

Au chapitre 2 nous avons démontré les formules (2.27) et (2.28) permettant de calculer l'énergie interne et l'entropie des quasi-couches à partir des pressions de marches des isothermes d'adsorption. Lorsque le volume molaire de l'adsorbat solide est négligeable devant celui de sa phase vapeur, et que cette dernière est un gaz parfait, les formules donnant l'enthalpie et l'entropie de sublimation à partir des tensions de vapeur sont (2.31) et (2.32), qui sont identiques à (2.27) et (2.28). De ce fait, l'intérêt pour nous des mesures des tensions de vapeur est double. D'une part nous aurons besoin de l'expression numérique des formules (2.31) et (2.32) lorsque nous prendrons comme état de référence la phase solide de l'adsorbat. Or, il s'avère que dans le domaine de température où nous avons travaillé les tensions de vapeur du krypton et du xénon sont assez mal connues. D'autre part, les mesures de chaleurs spécifiques jusqu'à 0 K permettent une détermination précise de $s^{(\infty)}$ grâce à l'équation (7.7) ; son calcul, à partir de (2.31) nous offre donc la possibilité de nous faire une idée sur la précision de notre méthode de mesure des entropies et donc des quantités $s^{(n)}$. Des déterminations calorimétriques de $s^{(n)}$ paraissent pour l'instant assez utopiques. Elles soulèveraient d'ailleurs le problème du principe de NERNST pour les phases adsorbées.

En principe la détermination d'une isotherme d'adsorption complète implique la mesure de la tension de vapeur de l'adsorbat. Toutefois, lorsqu'il y a une condensation bidimensionnelle dans des couches adsorbées successives, il faut adsorber des quantités très importantes de gaz avant d'atteindre la pression de saturation de l'adsorbat. Il en résulte une accumulation d'impuretés volatiles en phase vapeur. A des pressions relativement élevées, par suite de la lenteur de la diffusion, ces impuretés peuvent se concentrer au niveau de l'absorbant si l'on fait croître progressivement la pression. En opérant par désorption pour la détermination des isothermes, ce que nous avons presque toujours fait, on évite cet inconvénient. Mais, même si leur répartition est uniforme, les impuretés perturbent cependant les mesures. En fait très peu de nos isothermes ont été mesurées jusqu'à la pression de saturation de l'adsorbat. Celle-ci a donc été déterminée en l'absence d'adsorbant dans l'ampoule d'adsorption.

6.2 - TENSION DE VAPEUR DU KRYPTON (LARHER, 1968)

Au-dessus de 85 K il existe de nombreuses déterminations concordantes, et le seul intérêt de nos mesures est d'évaluer la précision de notre technique expérimentale.

Par contre, au dessous de 80 K, les seules mesures que nous connaissions sont celles de FISHER et McMILLAN (1958). Une nouvelle détermination n'était donc pas sans intérêt, d'autant plus que ces auteurs avaient noté qu'aux très basses températures ($T < 70$ K) leurs valeurs paraissaient trop fortes.

Nos résultats sont groupés dans le tableau 6.1. Leur représentation graphique permet de constater un excellent accord entre les températures T_{Ar} et T_{O_2} d'une part, et les températures T_{Ar} et T_{N_2} d'autre part ; $|T_{Ar} - T_{O_2}| < 0,02$ K et $|T_{Ar} - T_{N_2}| < 0,04$ K.

Etant donné la précision de nos mesures de températures on ne pouvait escompter un meilleur accord. On en conclut que les tensions de vapeur d'argon de FLUBACHER et al. (1961) paraissent très satisfaisantes. Il importe de le souligner, puisqu'elles diffèrent considérablement de celles plus anciennes que l'on trouve dans les tables du Nat. Bur. of Standards (1960). Cette différence est d'autant plus grande que la température est plus basse et conduit à une différence dans l'évaluation de la température de 0,29 K à 72 K.

Nos tensions de vapeur mesurées avec le manomètre en U sont en bon accord avec celles des autres auteurs (KEESOM et al., 1935, FREEMAN et HALSEY, 1956, BEAUMONT et al., 1961). Par contre celles déterminées avec la jauge de MacLeod modifiées sont plus faibles que celles de FISHER et McMILLAN (1958), la différence augmentant lorsque la température décroît pour atteindre 6 % à 72 K. (Une erreur de 6 % sur la pression équivaut à une erreur de 0,26 K sur la température). La raison de ce désaccord est sans doute que FISHER et McMILLAN ont utilisé pour les tensions de vapeur de l'argon, leur fluide thermométrique, des données inexactes (tables du Nat. Bur. of Standards, HOGE, 1950). En tous cas, un nouveau calcul de leurs températures utilisant les données de FLUBACHER et al. (1961) conduit à une diminution notable de leurs tensions de vapeur et réduit l'écart maximal entre leurs valeurs et les nôtres à 2,5 %.

Lorsque la phase vapeur d'une phase condensée est un gaz imparfait dont l'équation d'état peut être représentée par un développement du viriel arrêté au second terme, soit

$$\frac{p}{RT} = \frac{N}{V} + B \left(\frac{N}{V}\right)^2 \quad (6.1)$$

où B est le deuxième coefficient du viriel, la formule de Clapeyron pour la pression d'équilibre des deux phases s'écrit :

$$\frac{d \log p^{(\infty)}}{d \frac{1}{T}} = - \frac{h^{(g)} - h^{(s)}}{R \left(1 - \frac{v^{(s)}}{v^{(g)}} + B \frac{p}{RT}\right)} = a \quad (6.2)$$

Elle permet la détermination de $h^{(g)} - h^{(s)}$. Les relations suivantes

$$s^{(g)} - s^{(s)} = \frac{1}{T} (h^{(g)} - h^{(s)}) \quad (6.3)$$

et

$$s^{(g)} = \sigma - R \log p - p \frac{dB}{dT} \quad (6.4)$$

permettent alors la mesure de $s^{(s)}$. Il est facile de voir que, pour $\frac{B}{RT}$ et $\frac{v^{(s)}}{v^{(g)}} = 0$, l'ensemble des relations (2) à (4) est strictement équivalent à (2.31) et (2.32) et l'on a donc alors $h^{(s)} = h^{(\infty)}$ et $s^{(s)} = s^{(\infty)}$. Nous avons évalué B par extrapolation des données de FENDER et HALSEY (1962). En ajustant une équation du type

$$B = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (6.5)$$

Tableau 6.1

Tension de vapeur du krypton

Thermomètre à tension de vapeur d'	Manomètre	Température	Pression mesurée (torrs)	Pression calculée (torrs)	$\frac{10^2 \Delta p}{p}$
Oxygène	en U à l'huile Apiezon B	91,04	24,11	24,10	+ 0,04
		89,60	19,02	19,01	+ 0,05
		88,03	14,54	14,52	+ 0,13
		85,88	9,89	9,91	- 0,20
		84,03	7,00	7,00	0,00
Argon	en U à l'huile Apiezon B	85,93	9,95	10,00	- 0,5
		84,60	7,79	7,82	- 0,4
Azote	Jauge de Mc Leod	77,08	1,625	1,636	- 0,7
		76,71	1,494	1,502	- 0,5
		75,93	1,240	1,253	- 1,0
		74,61	0,905	0,911	- 0,6
		74,29	0,839	0,843	- 0,5
		72,76	0,572	0,574	- 0,4
		72,21	0,495	0,496	- 0,2
Argon	Jauge de Mc Leod	79,18	2,579	2,606	- 1,0
		78,30	2,122	2,150	- 1,3
		77,97	1,977	1,996	- 0,9
		76,43	1,398	1,408	- 0,7

à leurs résultats expérimentaux entre 107 et 138 K par la méthode des moindres carrés, on trouve :

$$B \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = - (2011,0 + 23,163 T + 0,0740 T^2) \quad (6.6)$$

Nous n'avons tenu compte des termes correctifs que pour les expériences faites dans l'oxygène liquide. Au-dessous de 80 K ils sont tout à fait négligeables.

Pour la détermination de l'entropie du krypton solide, nous avons traité indépendamment, par la méthode des moindres carrés les résultats obtenus, d'une part avec le manomètre en U et le thermomètre à tension de vapeur d'oxygène, d'autre part avec la jauge de Mac Leod modifiée et le thermomètre à tension de vapeur d'azote. Le schéma de la figure 6.1 montre que le traitement simultané par la méthode des moindres carrés de deux séries de résultats mesurés avec des appareils distincts peut être pernicieux. Nous avons également effectué des calculs sur les résultats de FISHER et McMILLAN (1958) corrigés et non corrigés. Les résultats sont portés dans le tableau 6.2 où l'on peut comparer

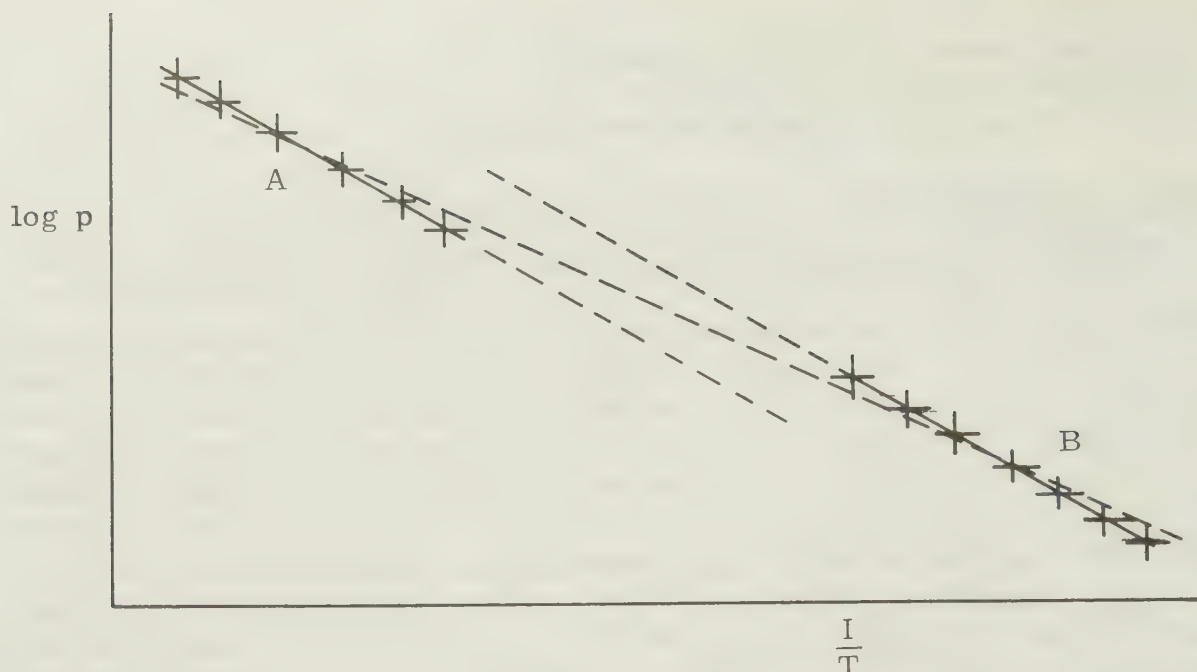


Figure 6.1 - On suppose qu'il y a une erreur systématique sur l'ordonnée des points de la série B, mais que celle-ci ne se répercute pas sur la pente de la droite B. On constate qu'une droite prétendant représenter simultanément les deux séries de résultats A et B aurait une pente beaucoup plus faible en valeur absolue que celle des droites A et B.

les entropies calculées à partir des tensions de vapeur (que nous appellerons entropie d'équilibre) aux entropies calorimétriques (celles déduites des chaleurs spécifiques). Pour ces dernières nous faisons apparaître deux valeurs, l'une déterminée à partir des chaleurs spécifiques de CLUSIUS et al. (1938), l'autre à partir de celles de BEAUMONT et al. (1961). Elles diffèrent entre elles de moins de 1 %.

L'amélioration appréciable de l'accord entre les entropies d'équilibre et calorimétriques résultant de la correction des températures de FISHER et McMILLAN (1958) est un nouveau critère en faveur des tensions de vapeur d'argon de FLUBACHER et al. Si les arguments antérieurs en leur faveur sont considérés comme suffisants, on peut invoquer cette amélioration pour justifier empiriquement la valeur de test, pour des tensions de vapeur expérimentales, de la comparaison entre entropies d'équilibre et entropies calorimétriques.

En ce qui concerne nos résultats nous remarquerons tout particulièrement l'excellent accord entre l'entropie déduite de nos mesures les plus précises (manomètre en U et thermomètre à tensions de vapeur d'oxygène) et l'entropie déduite des chaleurs spécifiques de BEAUMONT et al. (1961), les plus récentes et les plus complètes. Dans nos calculs ultérieurs nous n'utiliserons que ces dernières. Pour nos mesures à la jauge de MacLeod et avec un thermomètre à tensions de vapeur d'azote, l'entropie calculée est de 1,6 % supérieure à l'entropie calorimétrique. En supposant que seule la première soit entachée d'erreur, comme $s^{(s)}$ est environ quatre fois plus faible que $s^{(g)} - s^{(s)}$, il n'y aurait en fait qu'une erreur de 0,4 % sur la pente de la droite de régression ($\log p, \frac{1}{T}$). Compte tenu de la précision des mesures, on ne pouvait donc escompter un meilleur accord.

On pourrait utiliser la valeur expérimentale de $h^{(g)} - h^{(s)}$ (Tableau 6.2) pour déterminer l'enthalpie du krypton solide à 0 K. Toutefois cette valeur serait entachée de

Tableau 6.2

Entropie du krypton solide

Auteur	Température médiane K	a	Ecart type sur a	$h^{(g)} - h^{(s)}$ cal mol ⁻¹	$s^{(g)} - s^{(s)}$ cal mol ⁻¹ K ⁻¹	$s^{(g)}$ cal mol ⁻¹ K ⁻¹	$s^{(s)}$ cal mol ⁻¹ K ⁻¹	$s^{(s)}$ CLUSIUS et al.	$s^{(s)}$ BEAUMONT et al.
LARHER (T _{O₂})	87,4	2685,9	3,2	2682,1	30,69	41,18	10,49	10,59	10,52
LARHER (T _{N₂})	74,6	2695,3	5,2	2695,3	36,13	45,71	9,58	9,51	9,43
FISHER et McMILLAN corrigé	74,64 72,26 < T < 77,17	2664,1	14	2664,1	35,69	45,72	10,03	9,52	9,44
FISHER et McMILLAN non corrigé	72 < T < 77	2600,0	14	2600,0	34,94	45,71	10,77	9,50	9,42

l'erreur sur la pente de la tangente à la courbe de $\log p$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Celle-ci peut être réduite en tenant compte de l'ordonnée à l'origine de cette droite, soit $\frac{1}{R}(\sigma - s^{(s)})$ calculable grâce à la statistique quantique et aux mesures calorimétriques. Compte tenu de l'imperfection du gaz, le plus simple est d'ajuster la droite

$$y = h_0 x \quad (6.7)$$

où

$$h_0 = h^{(s)}(T = 0) \quad (6.8)$$

$$x = 1/T$$

$$\text{et } y = R \log p - \frac{1}{T} \int_0^T c_p^{(s)} dT + \frac{5}{2} R - \sigma(T) + \int_0^T \frac{c_p^{(s)}}{T} dT + \frac{Bp}{T} \quad (6.9)$$

à toute l'information dont nous disposons. Le tableau 6.3 contient les résultats. L'écart relatif entre nos deux valeurs est inférieur à 1/1000. Nous choisissons la valeur $h_0 = -2675$ cal mol⁻¹ fournie par nos expériences les plus précises. Elle n'est pas très différente de celle calculée par BEAUMONT et al. (1961), soit $h_0 = -2666$ cal mol⁻¹. Ajoutons en outre que, si l'on utilise dans les calculs de BEAUMONT et al. (1961), les données de FENDER et HALSEY (1962) pour les corrections à l'imperfection du krypton, on trouve $h_0 = -2669$ cal mol⁻¹, valeur différent de la nôtre de moins de 1/400.

A partir de la valeur $h_0 = -2675$ cal mol⁻¹ et des chaleurs spécifiques de BEAUMONT et al. (1961) nous avons recalculé les tensions de vapeur du krypton. Elles sont regroupées dans le tableau 6.1 où on peut les comparer aux valeurs expérimentales.

Afin d'obtenir une valeur précise de h_0 , notamment, nous avons tenu compte de l'imperfection du krypton, bien que la correction qui en résulte soit faible. Ainsi à 99,6 K, on trouve, en la négligeant, $p = 18,97$ torrs au lieu de 19,01 torrs. Dans le calcul des coefficients numériques de l'équation (2.33), où interviennent $h^{(n)}$ et $s^{(n)}$ qui sont connus

avec une précision moindre que $h^{(s)}$ et $s^{(s)}$, cette correction serait tout à fait superflue et ne sera donc pas faite, pas plus que celle faisant intervenir $\frac{v^{(s)}}{v^{(g)}}$ qui est encore d'un ordre de grandeur plus faible.

La comparaison des entropies d'équilibre et calorimétrique (tableau 6.2) est encourageante en ce qui concerne la précision que l'on peut espérer sur $s^{(2)}$, $s^{(3)}$ et donc sur $h^{(2)}$, $h^{(3)}$, les pressions $p^{(2)}$, $p^{(3)}$ étant du même ordre de grandeur que $p^{(\infty)}$ ($p^{(3)} > p^{(2)} \approx \frac{p^{(\infty)}}{2}$). Par contre dans le cas du krypton $p^{(1)}$ est toujours au moins 20 fois plus faible que $p^{(\infty)}$, et par conséquent les résultats de ce paragraphe ne peuvent nous fournir d'indications sur la précision avec laquelle sont mesurés $s^{(1)}$ et $h^{(1)}$. Mais il se trouve que le domaine de $p^{(1)}$ pour le krypton est très voisin du domaine dans lequel ont été mesurées les tensions de vapeur du xénon. La contribution la plus importante à ce dernier travail est due à MAURICE et le détail en sera donc rapporté dans sa thèse (1970). Ici nous nous contenterons de donner les résultats que nous serons amenés à exploiter.

Tableau 6.3

Enthalpie du krypton à 0 K

Thermomètre à tension de vapeur d'	Manomètre	Enthalpie du krypton à 0 K cal mol ⁻¹
Oxygène	En U à l'huile Apiezon B	- 2674,9
Azote	Jauge de MacLeod	- 2677,2

6.3 - TENSIONS DE VAPEUR DU XENON

Mesurés entre 84 et 92 K, elles vont de $15 \cdot 10^{-3}$ à $90 \cdot 10^{-3}$ torr, alors que nos valeurs de $p^{(1)}$ pour Kr s'étendent entre $26 \cdot 10^{-3}$ et $900 \cdot 10^{-3}$ torr.

Trois déterminations indépendantes d'un ensemble de valeurs des pressions de vapeur en fonction de la température ont été faites. Alors que les deux dernières ont conduit à des valeurs de l'entropie d'équilibre différant de moins de 3 % de l'entropie calorimétrique, la première en différait de 5 %. L'erreur sur $\sigma - s^{(\infty)}$ est grosso modo 3,5 fois moindre, c'est-à-dire respectivement de l'ordre de 0,8 % et 1,4 %. Certes une erreur de 1,4 % sur les coefficients d'une droite de régression ne paraît pas énorme. Il semble bien pourtant que dans le cas présent elle provienne de la présence d'une impureté dans le xénon, et doive être considérée comme accidentelle.

$h^{(\infty)}(T = 0)$ a été déterminé à partir des tensions de vapeur mesurées et des chaleurs spécifiques de CLUSIUS et al. (1938) pour $T > 24$ K et de FENICHEL et SERIN (1966) pour $T < 24$ K. On trouve :

$$h(T = 0) = h_0 = - 3786 \text{ cal mol}^{-1}$$

Toutes ces données seront utilisées pour le calcul des coefficients de l'équation (2.31).

CHAPITRE 7

RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION

7.1 - INTRODUCTION

Nos résultats expérimentaux sont constitués par un ensemble de réseaux d'isothermes d'adsorption : ceux de Kr sur NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 et PbI_2 ; ceux de Xe sur NiCl_2 , FeCl_2 et CdCl_2 ; enfin celui de CH_4 sur NiCl_2 et celui de Ar sur CdCl_2 . Leur analyse impliquera une étude comparative au cours de laquelle nous serons amenés, soit à consulter à de nombreuses reprises un même réseau d'isothermes, soit à comparer entre eux divers réseaux. C'est pourquoi, afin de simplifier la lecture du texte, nous avons rassemblé toutes les isothermes à la fin de la thèse où l'on trouve également les informations relatives aux transitions du premier ordre que nous avons étudiées, c'est-à-dire les pressions de transition en fonction de la température, dont les valeurs sont données dans des tableaux et représentées sur des courbes. Les valeurs des diverses grandeurs thermodynamiques qui s'en déduisent sont notées au bas des tableaux pour chacune des transitions concernées. (La numérotation des courbes et des tableaux est expliquée en tête de la partie où ils sont rassemblés).

Nous allons commencer l'analyse de nos résultats par l'étude de ces grandeurs thermodynamiques. Cette procédure offre deux avantages : d'une part il s'agit là de la partie la plus intéressante de notre information expérimentale, d'autre part nous aurons ainsi un premier aperçu d'ensemble sur les systèmes que nous avons étudiés. Un examen plus détaillé des isothermes permettra ensuite de préciser les idées, concernant la structure des phases adsorbées qui se seront dégagées de cette première analyse.

L'outil théorique que nous allons utiliser a été élaboré au chapitre 2. Le problème de la tension de vapeur des adsorbats nous a permis au chapitre 6 de nous familiariser avec une technique d'analyse très voisine, et de nous faire ainsi une idée de la précision à laquelle on peut s'attendre sur les grandeurs que nous allons calculer. Avant de commencer cette étude, nous allons cependant indiquer dans le prochain paragraphe la façon dont nous utiliserons les formules du chapitre 2, ainsi que la présentation des grandeurs qu'elles permettent d'obtenir.

7.2 - UTILISATION PRATIQUE DES FORMULES DU CHAPITRE 2

Lorsqu'on porte les logarithmes des pressions de transition en fonction de l'inverse des températures absolues, on constate que les points expérimentaux s'alignent de façon remarquable (figures 113, 116, 117, 122, 124, 132, 214, 217, 312, 314, 315, 322, 515, 517, 522, 523, 542, 615, 617, 618, 712, 813). Ainsi la courbe expérimentale et sa

tangente peuvent être confondues, et l'application des équations (2.27) et (2.28) permet donc de mesurer $-(h^{(g)} - h^{(n)})/R$ et $(\sigma - s^{(n)})/R$. Le calcul est fait par la méthode des moindres carrés sur IBM 360.

Ces grandeurs sont considérées comme relatives à la température $T_m = 1/\text{moyenne de } \{1/T_{\text{exp}}\}$ où $\{1/T_{\text{exp}}\}$ désigne l'ensemble des inverses des températures auxquelles ont été effectuées les diverses expériences. Le choix pour T_m de la quantité $T = 2/(\frac{1}{T_{\text{max}}} + \frac{1}{T_{\text{min}}})$, où T_{min} et T_{max} sont les températures minimales et maximales où nous avons manipulé, eut été tout aussi indiqué. Dans tous les cas cette valeur est très voisine de la précédente, et, comme les coefficients de la tangente à la courbe $(\log p^{(n)}, \frac{1}{T})$ varient très lentement avec la température, le choix de l'une au lieu de l'autre n'apporterait pas de changement sensible aux résultats expérimentaux.

Pour un gaz parfait monoatomique $h^{(g)}$ et σ sont donnés par les relations

$$h^{(g)} = \frac{5}{2} RT \quad (7.1)$$

et

$$\sigma = R \log \frac{kT e^{5/2}}{\Lambda^3} \quad (7.2)$$

où

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2} \quad (7.3)$$

L'unité de pression étant le torr, l'unité d'énergie la calorie* et l'unité de quantité de matière la mole, on trouve

$$\sigma = 24,068 + 11,440 \log_{10} T \quad (7.4)$$

pour le krypton

$$\sigma = 25,407 + 11,440 \log_{10} T \quad (7.5)$$

pour le xénon et

$$h^{(g)} = 4,968 T \quad (7.6)$$

pour les deux gaz.

Avec les mêmes unités et en utilisant les logarithmes décimaux, la valeur de R apparaissant au dénominateur dans les membres de droite des équations (2.27), (2.28), (2.31), (2.32), (2.33) et (2.34) est $R = 1,9872 \times 2,3026 = 4,576$. Ayant mesuré $-(h^{(g)} - u^{(n)})/R$ et $(\sigma - s^{(n)})/R$ on peut donc, grâce à (4) ou (5) et à (6), calculer $u^{(n)}$ et $s^{(n)}$. C'est pourquoi nous avons pu dire au chapitre 2 que le concept de quasi-couche est opérationnel.

Dans les divers tableaux relatant nos résultats expérimentaux nous donnons l'équation (2.27) avec ses coefficients numériques, les écarts-types sur ces coefficients, ainsi que T_m et les valeurs de $u^{(n)}$ et $s^{(n)}$.

Pour comparaison nous y avons également porté les valeurs de $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ à la température T_m . Ces dernières grandeurs ont été mesurées grâce aux équations :

$$s^{(\infty)}(T_m) = \int_0^{T_m} \frac{c_p}{T} dT \quad (7.7)$$

* Il s'agit de la calorie définie par le National Bureau of Standards comme valant 4,184 Joules.

et

$$u^{(\infty)}(T_m) \approx h^{(\infty)}(T_m) = h^{(\infty)}(0) + \int_0^{T_m} c_p dT \quad (7.8)$$

Les chaleurs spécifiques molaires c_p utilisées sont celles de BEAUMONT et al. (1961) pour le krypton, celles de CLUSIUS et RICCOBONI (1938) et de FENICHEL et SERIN (1966) pour le xénon. Les valeurs de $h^{(\infty)}(0)$ sont celles que nous proposons au chapitre 6. Cette façon d'opérer est plus précise que celle consistant à utiliser les équations (2.31) et (2.32). On pourrait penser que cette dernière méthode présente l'avantage de faire disparaître dans l'expression numérique de l'équation (2.33) les erreurs systématiques provenant des mesures de pressions. En réalité il n'en est rien, car les domaines de valeur de $p^{(n)}$ et $p^{(\infty)}$ sont généralement très différents, surtout pour $n = 1$, et les erreurs systématiques sur $u^{(n)}$ et $s^{(n)}$ d'une part, sur $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ d'autre part, peuvent dans ces conditions n'être plus du tout comparables.

Rappelons que les équations (7) et (8) ne donnent des valeurs correctes de $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ que parce que, dans les conditions expérimentales, les volumes molaires des adsorbats solides sont négligeables par rapport à ceux des adsorbats gazeux et que ces derniers sont des gaz parfaits.

Une fois $u^{(n)}$, $s^{(n)}$, $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ déterminés, nous pouvons calculer les coefficients de l'équation (2.33) que nous écrirons :

$$\rho^{(n)} = \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \exp\left(\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{RT}\right) \exp\left(\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{R}\right) = \rho_u^{(n)} \rho_s^{(n)} \quad (7.9)$$

faisant ainsi apparaître les contributions énergétiques $\rho_u^{(n)}$ et entropique $\rho_s^{(n)}$ au rapport $\rho^{(n)}$ de la pression de saturation de l'adsorbat à celle de condensation bidimensionnelle en $n^{\text{ième}}$ couche adsorbée. $\rho_u^{(n)}$ et $\rho_s^{(n)}$ peuvent être utilisés pour comparer l'adsorption d'un adsorbat donné sur divers adsorbants à des températures voisines. Pour des comparaisons plus générales, il y a lieu de considérer les grandeurs $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{|u^{(\infty)}|}$ et $\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ qui représentent l'écart relatif en énergie et en entropie de la $n^{\text{ième}}$ couche adsorbée à la couche compacte de l'adsorbat solide. Au bas des tableaux donnant les pressions de transition en fonction de la température se trouvent l'expression numérique de l'équation (9) et les valeurs de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{|u^{(\infty)}|}$ et de $\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$.

Pour le méthane et l'argon, dont nous n'avons étudié l'interaction qu'avec un seul adsorbat, nous nous contenterons de donner les expressions numériques des équations (2.27), (2.31) et (9). Pour le calcul de (2.31) à partir des tensions de vapeur, nous avons utilisé les données de NARDON* pour le méthane, et celles de FLUBACHER et al. (1961) pour l'argon. Aux températures où nous opérons les tensions de vapeur de ces gaz sont bien plus élevées que celles du xénon et du krypton, si bien que les coefficients de l'équation (2.31) sont connus avec une excellente précision. N'ayant calculé ni $u^{(\infty)}$, ni $s^{(\infty)}$ pour ces gaz, nous nous contenterons de fournir les valeurs de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|\Delta u^{(\infty)}|}$ et de $s^{(1)} - s^{(\infty)}$ au lieu de celles de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|}$, et de $\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$.

Au chapitre 5, nous avons vu qu'une erreur systématique de 1 mm par excès sur la hauteur h' (figure 5.2) d'adsorbat dans le tube de compression de la jauge de Mac

* Résultats non publiés.

Leod était possible. Dans deux cas particuliers (Kr sur NiCl_2 et Xe sur CdCl_2) nous avons recalculé, en tenant compte de cette erreur éventuelle, les pressions de transition ainsi que les grandeurs thermodynamiques qui s'en déduisent (tableau 111' et 521'). On constate qu'il y aurait lieu d'apporter à $u^{(1)}$ et à $s^{(1)}$ des corrections égales au maximum à + 1,9 % et à - 5,2 %. $u^{(\infty)}$ et $s^{(\infty)}$ peuvent également être entachées d'une erreur, mais bien plus faible, et il nous semble donc que des erreurs absolues de plus de 3 % sur $\frac{u^{(1)} - u^{(\infty)}}{|u^{(\infty)}|}$ et de plus de 6 % sur $\frac{s^{(\infty)} - s^{(1)}}{s^{(\infty)}}$ sont fort improbables.

Au chapitre 6 nous avons signalé la possibilité d'une erreur accidentelle provenant de la présence d'une impureté volatile dans l'adsorbat. Toutefois dans des expériences d'adsorption les dangers d'une telle erreur sont moindres, du fait que la quantité de matière adsorbée a été plus faible que celle condensée pour une mesure de tension de vapeur.

7.3 - CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE DU KRYPTON EN PREMIERE COUCHE SUR NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , PbI_2 . INSUFFISANCE DE LA FORMULE DE SINGLETON ET HALSEY

Dans le tableau (7.1) nous avons rassemblé un ensemble d'informations tirées des tableaux 111, 211, 311, 511, 611, 711, 811. Il s'agit du rapport $\rho^{(1)}$ et de ses contributions énergétique $\rho_u^{(1)}$ et entropique $\rho_s^{(1)}$. Ce tableau contient en outre les paramètres cristallins a des adsorbants, le diamètre d de l'atome d'adsorbat, ainsi que l'incompatibilité dimensionnelle i des réseaux cristallins des adsorbants et de l'adsorbat solide, définie par :

$$i = \frac{a - d}{d} \quad (7.10)$$

Il nous arrivera également de parler de compatibilité. On peut définir cette grandeur par

$$g = 1 - |i| = 1 - \left| \frac{a - d}{d} \right| \quad (7.10')$$

Aux températures où nous avons travaillé la phase condensée des adsorbats est solide, et cristallise dans le système cubique à faces centrées, si bien qu'un plan compact d'atomes d'adsorbat a la même structure que le plan de clivage des adsorbants. On conçoit donc que, dans l'interprétation des résultats expérimentaux, les paramètres i ou g jouent un rôle important. En principe a et d doivent être relatifs aux températures où les isothermes d'adsorption ont été déterminées. Les paramètres cristallins a des gaz rares ayant été mesurés jusqu'à 0 K (voir POLLACK, 1964), $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$ peut en être déduit aisément à toute température. Par contre, pour les adsorbants, nous ne disposons que de la valeur du paramètre a à la température ambiante. Toutefois la dilatation thermique des solides ioniques étant faible, on peut penser que celle de nos adsorbants à structures lamellaires l'est également parallèlement au plan de clivage. On constate par exemple que pour le chlorure de sodium, dont la température de fusion est du même ordre de grandeur que celle des adsorbants étudiés, la contraction reste inférieure à 1 % entre 273 et 0 K.

La première remarque que nous suggère l'examen du tableau (7.1) est relative au coefficient entropique. On constate qu'il peut prendre des valeurs qui sont du même ordre de grandeur que celles du coefficient énergétique. Ainsi, pour Kr sur NiCl_2 , ces deux coefficients sont très voisins. Or, il se trouve que la seule formule connue à ce jour pour les isothermes à marches, celle de SINGLETON et HALSEY (SINGLETON et HALSEY, 1955,

Tableau 7.1

Contributions respectives de l'énergie et de l'entropie au rapport $p^{(\infty)}/p^{(1)}$ de la tension de vapeur du krypton à la pression de condensation bidimensionnelle dans la première couche adsorbée sur divers adsorbants.

Adsorbant	Température en Kelvin	$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$	Contribution énergétique à $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$	Contribution entropique à $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$	Paramètre a de l'adsorbant Å	Diamètre d de l'atome de krypton Å	Incompatibilité dimensionnelle adsorbant-adsorbant $i = \frac{a-d}{d}$
NiCl ₂	75,69	26,9	5,1	5,2	3,543	4,07	- 0,130
CoCl ₂	75,34	22,4	4,8	4,7	3,544	"	- 0,130
FeCl ₂	75,13	19,4	4,8	4,0	3,579	"	- 0,120
CdCl ₂	84,28	20,5	9,2	2,2	3,854	"	- 0,054
CdBr ₂	88,26	35,9	26,9	1,3	3,95	"	- 0,029
CdI ₂	88,35	53,1	41,8	1,3	4,24	"	+ 0,042
PbI ₂	88,33	38,7	11,7	3,3	4,555	"	+ 0,118

SLUTSKY et HALSEY, 1967), ne diffère de (2.33) que par l'absence, précisément, du terme entropique dans le second membre. Notre démonstration de (2.33) est purement thermodynamique et ne fait intervenir aucune approximation. Notre formule est donc rigoureuse, contrairement à celle de SINGLETON et HALSEY établie par la thermodynamique statistique moyennant des approximations dont la nature n'était pas évidente. La connaissance de la formule exacte permet aujourd'hui de voir que HALSEY et al. supposaient en fait que

$$s^{(1)} = s^{(\infty)} \quad (7.11)$$

c'est-à-dire considéraient que l'adsorbant se manifeste uniquement sur le plan énergétique. Telle est déjà l'hypothèse implicite dans la théorie potentielle de l'adsorption de POLANYI et dans les formules de FRENKEL-HILL-HALSEY (voir par exemple YOUNG et CROWELL, 1962). La sous-estimation du rôle de l'entropie nous semble d'ailleurs constituer un défaut très fréquent des théories moléculaires de l'adsorption. Nous en reparlerons ultérieurement.

La corrélation étroite entre la valeur du terme entropique et la compatibilité des réseaux de l'adsorbant et des adsorbants qui est, sans nul doute, la constatation la plus frappante se dégageant de l'examen du tableau (7.1), montre d'emblée tout l'intérêt qui s'attache à la connaissance de l'entropie des couches adsorbées. Nous voyons que plus la compatibilité des réseaux est bonne, plus le terme entropique est faible et voisin de l'unité, c'est-à-dire $s^{(1)}$ voisin de $s^{(\infty)}$. La comparaison des termes énergétiques n'a de sens, évidemment, que pour des adsorbants ayant le même anion. On constate que ce terme varie

dans de tels cas, grosso modo, en sens inverse du terme entropique, une bonne compatibilité des réseaux favorisant une valeur élevée de $u^{(\infty)} - u^{(1)}$. Nous allons essayer d'interpréter ces résultats, c'est-à-dire chercher à en déduire des informations sur la structure moléculaire de la couche adsorbée.

7.4 - CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE DU KRYPTON EN PREMIERE COUCHE SUR CdI_2 et PbI_2 : STRUCTURE DE LA COUCHE ADSORBEE

En introduisant la formule (2.33) nous avons manifesté dès le chapitre 2 notre intention de comparer la couche adsorbée à la couche compacte d'adsorbat solide. Cette façon d'opérer sous-entend que ces deux couches ont une structure comparable, c'est-à-dire que la couche adsorbée est une couche compacte d'adsorbat solide perturbée mais non radicalement changée par la présence de l'adsorbant. Il s'agit pour l'instant d'une hypothèse de travail justifiée par le fait que la surface adsorbante et la couche compacte d'adsorbat solide appartiennent à une même classe cristalline, mais aussi par la difficulté de faire la théorie a priori d'une couche adsorbée dense. Elle paraît raisonnable lorsque la compatibilité dimensionnelle des réseaux de l'adsorbat et de l'adsorbant est assez bonne. En effet, on conçoit alors que les molécules d'adsorbat puissent se fixer au-dessus des centres des triangles équilatéraux constitués par les ions plus proches voisins du réseau superficiel du substrat, ces positions étant plus favorables du point de vue de l'énergie d'interaction avec l'adsorbant, ainsi que nous le montrerons dans le prochain paragraphe. Dans un tel cas de coïncidence parfaite de l'adsorbant et de la couche adsorbée, cette dernière se déduit du plan (111) de l'adsorbat solide par une déformation homogène. Dès que l'incompatibilité dimensionnelle de l'adsorbat et de l'adsorbant devient moins bonne, il est évident que la situation risque de se compliquer. Toutefois l'étude de ce cas simple, même si son intérêt pratique est limité, a l'avantage de nous amener à introduire un certain nombre d'idées qui resteront utiles dans le cas général.

Séparons l'énergie et l'entropie de la quasi-couche en leurs contributions latérales (dues aux interactions dans la couche) et perpendiculaires (dues à l'interaction avec l'adsorbant). Posons

$$u^{(1)} = u_{\perp}^{(1)} + u_{\parallel}^{(1)} \quad (7.12)$$

$$s^{(1)} = s_{\perp}^{(1)} + s_{\parallel}^{(1)} \quad (7.13)$$

et donc

$$\rho_u^{(1)} = \rho_{u_{\perp}}^{(1)} \rho_{u_{\parallel}}^{(1)} \quad (7.14)$$

$$\rho_s^{(1)} = \rho_{s_{\perp}}^{(1)} \rho_{s_{\parallel}}^{(1)} \quad (7.15)$$

Si les atomes d'adsorbat se fixent au dessus des puits de potentiel (centres des triangles équilatéraux constitués par les ions de la surface adsorbante), $\rho_{u_{\perp}}^{(1)}$ et $\rho_{s_{\perp}}^{(1)}$ seront peu différents pour des adsorbants ayant le même ion halogène superficiel dans la mesure où l'interaction avec les premiers voisins est largement prépondérante. C'est donc $\rho_{u_{\parallel}}$ et $\rho_{s_{\parallel}}$ qui seront alors responsables de la variation de ρ_u et ρ_s , d'où l'intérêt d'étudier l'influence d'une déformation homogène sur ces paramètres.

Pour cela rappelons d'abord quelques propriétés simples des phases solides

pures. Pour une phase quelconque nous avons :

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (7.16)$$

d'où il résulte que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \alpha v \quad (7.17)$$

et

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{\alpha}{\chi} \quad (7.18)$$

où α est le coefficient de dilatation thermique de cette phase et χ son coefficient de compressibilité isotherme. χ est toujours positif et, sauf dans des cas exceptionnels comme l'eau par exemple, α l'est également. Par conséquent un accroissement de volume à température constante entraîne une augmentation d'entropie. L'adsorbat solide pouvant être considéré comme constitué d'un ensemble de couches dont chacune aura une entropie d'interaction latérale, on en conclut que l'entropie molaire d'une couche de krypton croît avec sa surface molaire. Une première règle très simple, qui nous servira dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux, est donc que $\rho_s^{(1)}$ varie en sens inverse de la densité superficielle de la couche adsorbée. Nous avons calculé le rapport de la variation relative d'entropie à celui de la variation relative de la distance r_1 entre deux atomes plus proches voisins, soit $\frac{\Delta s/s}{\Delta r_1/r_1} = \frac{3v\alpha}{s\chi}$, pour le krypton à 80 K et le xénon à 90 K au voisinage de $p = 0$. On constate (tableau 7.2) qu'une dilatation linéaire de 1 % entraîne une variation de l'entropie de l'ordre de 4 %.

Tableau 7.2

Valeur de $\frac{\Delta s/s}{\Delta r_1/r_1}$ pour le krypton et le xénon solide au voisinage de $p = 0$

Gaz rare	Température en Kelvin	Volume molaire v en cm^3 (1)	Entropie molaire s en $\text{erg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ (2)	Coefficient de dilatation thermique α en K^{-1} (1)	Coefficient de compressibilité isotherme χ en $\text{cm}^2 \text{dyn}^{-1}$ (1)	$\frac{\Delta s/s}{\Delta r_1/r_1}$
Krypton	80	28,6	$41,8 \cdot 10^7$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$0,57 \cdot 10^{-10}$	3,8
Xénon	90	36,3	$47,7 \cdot 10^7$	$0,77 \cdot 10^{-3}$	$0,44 \cdot 10^{-10}$	4,0

(1) POLLACK (1964)

(2) Chapitre 6 ; BEAUMONT et al. (1961), CLUSIUS et al. (1937) et FENICHEL et al. (1966).

Pour l'énergie interne une relation du même type que celle obtenue pour l'entropie peut être démontrée. De

$$f = u - Ts \quad (7.19)$$

on déduit :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\alpha T}{\chi} - p \quad (7.20)$$

Ainsi, à une température donnée, l'énergie croît avec le volume tant que la pression reste inférieure à la valeur $p_m = \frac{\alpha T}{\chi}$; puis, pour $p > p_m$, $(\frac{\partial u}{\partial v})_T$ devient négatif. A partir des valeurs de α et de χ (POLLACK, 1964) nous avons calculé p_m pour l'argon, le krypton et le xénon (tableau 7.3). Les valeurs de p_m doivent être considérées comme très imprécises du fait que nous avons utilisé les valeurs de α et de χ mesurées aux pressions faibles. Or on constate, pour l'argon à 65 K par exemple (STEWART, 1955), que χ est divisé par un facteur voisin de 2 quand on passe de 0 à 2000 atmosphères. Comme il ne semble pas que les valeurs de α soient connues en fonction de p , nous ne pouvons malheureusement avoir aucune idée concernant l'imprécision sur p_m . Notons que pour l'argon à 65 K, par exemple, la pression p_m calculée correspond à une contraction $\frac{\Delta v}{v}$ du solide de l'ordre de 8 % (STEWART, 1956). En tout état de cause, nous pouvons dire que, tant que le volume ne devient pas trop faible, u en sera une fonction croissante. La règle que nous en déduisons pour les couches adsorbées est que $u_{//}^{(1)}$ est une fonction croissante, et donc $\rho_{u//}^{(1)}$ une fonction décroissante de leur densité superficielle, tant que celle-ci ne devient pas supérieure à un seuil Γ_m correspondant à la pression p_m dont il n'est malheureusement pas possible d'avoir une valeur précise.

Nous avons calculé le rapport de la variation relative de l'énergie interne à celui de la variation relative du paramètre cristallin, soit $\frac{\Delta u/u}{\Delta r_1/r_1} = 3 \frac{v}{u} \frac{\alpha T}{\chi} \approx \frac{3v}{h} \frac{\alpha T}{\chi}$

Tableau 7.3

Valeur approchée de la pression p_m pour laquelle
la fonction $u(v)$ est minimale

Gaz rare	T K	χ ($10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$)	α (10^{-4} K^{-1})	p_m (atmosphères)
Argon	80	0,75	16,5	1800
Krypton	80	0,55	10,0	1400
Xénon	80	0,35	7,2	1600

pour le krypton à 80 K au voisinage de $p = 0$. On constate (tableau 7.4) qu'une dilatation linéaire de 1 % entraîne une variation de l'énergie interne de l'ordre de 1,2 %.

Il paraissait intéressant d'essayer de préciser ces données en faisant appel à la thermodynamique statistique. Bien que les gaz rares solides soient les solides les plus simples que l'on puisse imaginer, il n'y a pas encore de théorie unifiée rendant compte de toutes leurs propriétés d'équilibre. Par exemple, on ne s'est pas mis d'accord sur un potentiel d'interaction unique entre deux atomes de gaz rares, à supposer qu'un tel potentiel puisse rendre compte des phénomènes (voir HORTON, 1968). Nous avons choisi le potentiel proposé par GUGGENHEIM et Mc GLASHAN (1960) qui s'écrit :

$$w = -\epsilon + \chi \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^2 - \alpha \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^3 + \beta \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^4 \quad (7.21)$$

Tableau 7.4

Valeur de $\frac{\Delta u/u}{\Delta r_1/r_1}$ pour le krypton et le xénon solide
au voisinage de $p = 0$

gaz rare	Température en Kelvin	Volume molaire v en cm ³ (1)	Enthalpie molaire h en erg mol ⁻¹ (2)	Coefficient de dilatation thermique α en K ⁻¹ (1)	Coefficient de compressibilité isotherme χ en cm ² dyn ⁻¹ (1)	$\frac{\Delta u/u}{\Delta r_1/r_1}$
Krypton	80	28,6	9,61.10 ¹⁰	1,05.10 ⁻³	0,57.10 ⁻¹⁰	1,3
Xénon	90	36,3	13,95.10 ¹⁰	0,77.10 ⁻³	0,44.10 ⁻¹⁰	1,2

(1) POLLACK (1964)

(2) Chapitre 6 ; BEAUMONT et al. (1961), CLUSIUS et al. (1937)
et FENICHEL et al. (1966).

au voisinage de son minimum et

$$w = -\lambda r_o^6/r^6 \quad \text{pour } r \geq 1,4 r_o \quad (7.22)$$

La formule (21) décrit l'interaction d'un atome avec ses premiers voisins dont la distance est proche de r_o , tandis que la formule (22) intervient seule pour l'interaction avec les autres voisins. Ce potentiel nous a paru plus réaliste que celui de LENNARD-JONES

$$w = -ar^{-6} + br^{-12} \quad (7.23)$$

dont la forme au voisinage du minimum ne dépend que des coordonnées de ce minimum, la comparaison de (21) et (23) conduisant à

$$\frac{\lambda}{\epsilon} = 36, \quad \frac{\alpha}{\epsilon} = 252, \quad \frac{\beta}{\epsilon} = 1113 \quad (7.24)$$

En fait, parmi ces relations, seules les deux dernières sont arbitraires, la première étant d'origine empirique et ayant servi à fixer l'exposant m du terme répulsif de w , tandis que la théorie quantique impose celui n du terme attractif. On a en effet :

$$\frac{\lambda}{\epsilon} = \frac{mn}{2} \quad (7.25)$$

* Notons que le paramètre α de cette équation n'est évidemment pas le coefficient de dilatation thermique. Nous n'avons pas jugé utile de modifier la notation de Mc GLASHAN et GUGGENHEIM, le danger d'une confusion paraissant très faible.

Pour les calculs de thermodynamique statistique, GUGGENHEIM et Mc GLASHAN prennent un modèle de solide d'Einstein qu'ils considèrent comme valable pour des températures supérieures à la moitié de celle du point triple, donc en particulier dans le domaine où nous avons travaillé. Dans un prochain paragraphe nous aurons l'occasion d'utiliser le potentiel d'interaction entre deux atomes de gaz rares et c'est pourquoi nous avons représenté sur la figure (7.1) celui relatif à l'argon. Nous avons pris pour les constantes celles proposées par Mc GLASHAN (1965), soit $r_o = 3,801 \text{ \AA}$, $\frac{\epsilon}{k} = 1,401.10^2 \text{ K}$, $\frac{\alpha}{k} = 4,658.10^3 \text{ K}$, $\frac{\alpha}{k} = 2,209.10^4 \text{ K}$, $\frac{\beta}{k} = 2,761.10^4 \text{ K}$, $\frac{\lambda}{k} = 1,43.10^2 \text{ K}$, où k est la constante de BOLTZMANN. Pour en déduire des informations sur le krypton et le xénon nous supposerons qu'en coordonnées $(\frac{r}{r_o}, \frac{w}{\epsilon})$ les courbes de potentiel d'interaction sont identiques (Loi d'états correspondants). Dans la figure (7.1) les parties en tirets sont interpolées. De ce fait, les formules thermodynamiques établies par GUGGENHEIM et Mc GLASHAN ne sont valables que pour des valeurs de la distance entre premiers voisins allant de $3,6 \text{ \AA}$ à $4,15 \text{ \AA}$ et entre seconds voisins supérieures à $5,4 \text{ \AA}$. On vérifie aisément qu'une fois la première condition remplie, la seconde l'est également.

Nous avons calculé l'énergie libre de HELMHOLTZ f , l'énergie interne u et l'entropie s en fonction de la distance r_1 entre deux noeuds plus proches voisins du réseau pour une mole d'argon solide à 65 K en utilisant les formules ci-dessous :

$$\frac{f}{RT} = \frac{12}{2kT} \left(-\epsilon + \alpha \Delta^2 - \alpha \Delta^3 + \beta \Delta^4 - \frac{C_6 - 12}{12} \lambda (1 + \Delta)^{-6} \right) + 3 \log \left(2 \operatorname{Sh} \frac{x}{2} \right) + \frac{3}{2} y \operatorname{Coth}^2 \frac{x}{2} \quad (7.26)$$

$$\frac{u}{RT} = \frac{12}{2kT} \left(-\epsilon + k \Delta^2 - \alpha \Delta^3 + \beta \Delta^4 - \frac{C_6 - 12}{12} \lambda (1 + \Delta)^{-6} \right) + \frac{3}{2} x \operatorname{Coth} \frac{x}{2} \left(1 - y \left(\frac{1}{\operatorname{Sh}^2 \frac{x}{2}} - \frac{\operatorname{Coth} \frac{x}{2}}{x} \right) \right) \quad (7.27)$$

$$\frac{s}{R} = \frac{3}{2} x \operatorname{Coth} \frac{x}{2} \left(1 - \frac{y}{\operatorname{Sh}^2 \frac{x}{2}} \right) - 3 \log \left(2 \operatorname{Sh} \frac{x}{2} \right) \quad (7.28)$$

où

$$\Delta = \frac{r_1 - r_o}{r_o} \quad (7.29)$$

$$x = \frac{h \nu}{k T} \quad (7.30)$$

$$y = \frac{-3h^2}{8 \pi^4 m^2 r_o^4 \nu^2 k T} \left(\alpha (1 + \Delta)^{-1} - \beta (1 + \Delta)^{-1} (1 + 5 \Delta) + 70 \frac{C_{10} - 12}{12} \lambda (1 + \Delta)^{-10} \right) \quad (7.31)$$

m étant la masse de l'atome de gaz rare et ν la fréquence d'Einstein du réseau cristallin donnée par la relation :

$$\frac{2 \pi^2 m \nu^2 r_o^2}{12} = \frac{1}{3} \alpha (1 + \Delta)^{-1} (1 + 3 \Delta) - \alpha \Delta (1 + \Delta)^{-1} (1 + 2 \Delta) + 2 \beta \Delta^2 (1 + \Delta)^{-1} \left(1 + \frac{5}{3} \Delta \right) - 5 \frac{C_8 - 12}{12} \lambda (1 + \Delta)^{-8} \quad (7.32)$$

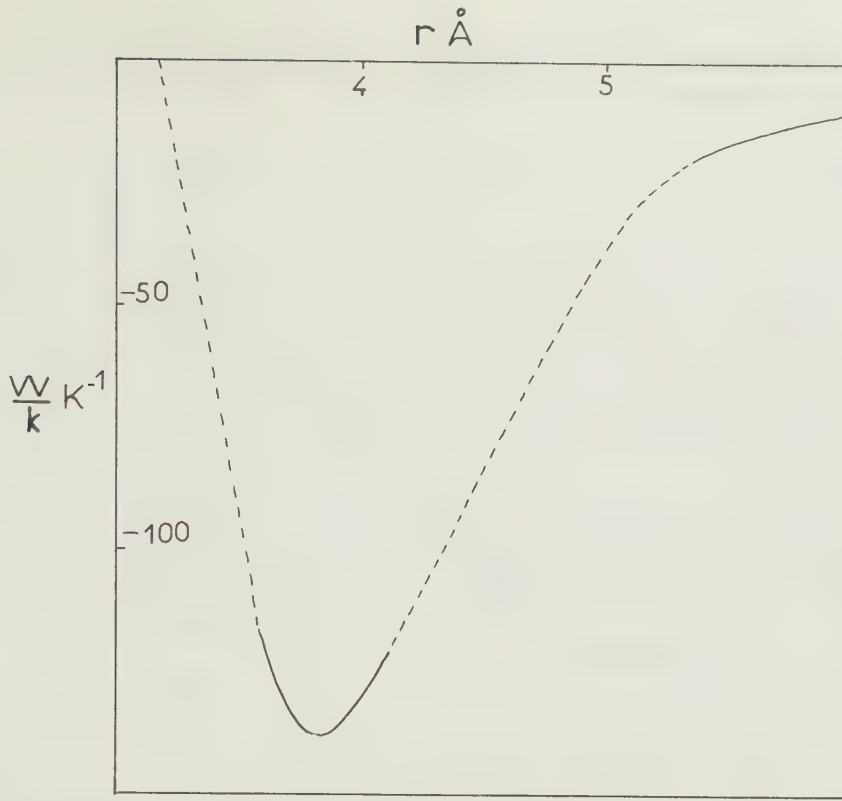


Figure 7.1 - Energie potentielle d'interaction entre deux atomes d'argon en fonction de leur distance r .

Les C_n sont des constantes de potentiel de cristal définies par

$$C_n = \sum_{i=1}^{\infty} n_i (r_1/r_i)^n \quad (7.33)$$

où n_i est le nombre de $i^{\text{èmes}}$ voisins d'un atome à la distance r_i . Pour un cristal cubique à faces centrées $C_6 = 14,45$, $C_8 = 12,80$ et $C_{10} = 12,311$ (WALLACE et PATRICK, 1965).

Nous avons d'abord fait les calculs en supposant $y = 0$ (approximation harmonique, figure 7.2) puis en tenant compte de l'anharmonicité (figure 7.3). Le minimum de f correspond à la valeur $r_1^0 = 3,825 \text{ Å}$ d'équilibre de l'argon à la pression nulle. On constate que c'est seulement pour des valeurs de r_1 supérieures à r_1^0 que les courbes calculées diffèrent notablement entre elles. Le minimum de l'énergie interne molaire u a lieu pour

une diminution relative du volume de 6 % ($\frac{r_1 - r_1^0}{r_1^0} = 0,02$) ce qui, d'après les résultats

expérimentaux de STEWART (1956), correspond à une pression d'environ 1400 atmosphères. Il y a donc un accord qualitatif avec les prévisions du calcul thermodynamique elles-mêmes très imprécises. Il est intéressant de noter que pour $r_1 \leq r_0$, c'est la variation du terme en λ qui impose le sens de variation de u (voir appendice I). La diminution de u au dessous

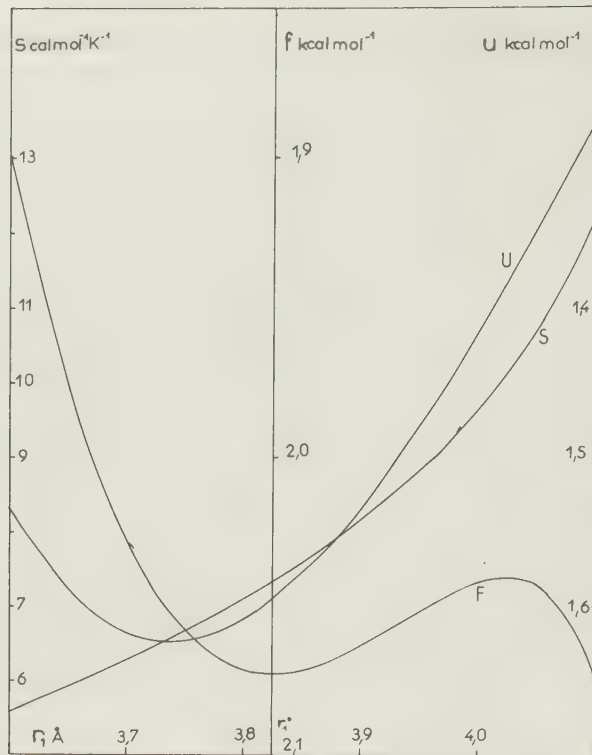


Figure 7.2 - Energie libre de Helmholtz f , énergie interne u et entropie s d'une mole d'argon solide à 65 K en fonction de la distance r_1 entre deux sites plus proches voisins du réseau cristallin dans l'approximation harmonique.

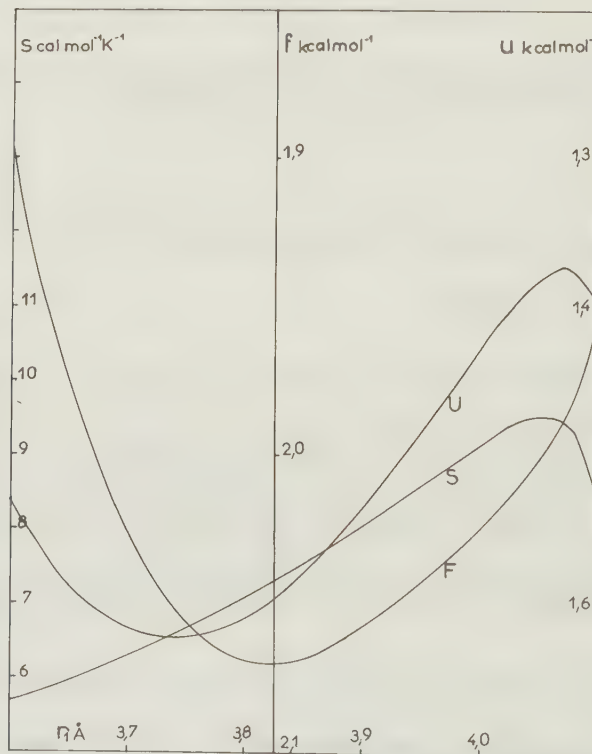


Figure 7.3 - Energie libre de Helmholtz f , énergie interne u entropie s d'une mole d'argon solide à 65 K en fonction de la distance r_1 entre deux sites plus proches voisins du réseau cristallin, compte tenu des effets d'anharmonicité.

de $r_1 = r_0$ résulte donc d'abord du rapprochement des voisins autres que les premiers, mais très vite la répulsion de ceux-ci devient prépondérante d'où l'existence d'un minimum pour $u(r_1)$.

En ce qui concerne la variation de s avec r_1 , pour une dilatation notable, les calculs, dans les approximations harmoniques et anharmoniques, conduisent à deux courbes fort différentes, mais sans doute ni l'une ni l'autre n'est correcte. Dans l'approximation anharmonique la diminution de s au-delà de $r_1 = 4,05 \text{ \AA}$ est pour le moins suspecte. Dans l'approximation harmonique on a par contre une augmentation probablement trop rapide de s . Nous considérons donc avec une extrême réserve les résultats du calcul de thermodynamique statistique pour $r_1 > r_1^0$. s dépend essentiellement de ν et la difficulté pour la théorie est sans doute d'avoir une courbe d'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes conduisant à une variation adéquate de ν avec r_1 .

Reconnaissons cependant à la théorie moléculaire le mérite de permettre une compréhension plus intuitive des phénomènes, et en outre de fournir d'assez bons résultats pour $r_1 \approx r_1^0$. En effet nous avons calculé (appendice I) $(\frac{\partial s}{\partial \nu})_T$ et $(\frac{\partial u}{\partial \nu})_T$ pour l'argon à 65 K pour $r_1 = r_1^0$. Nous trouvons :

$$(\frac{\partial s}{\partial \nu})_T = 2,2 \cdot 10^7 \text{ erg cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$(\frac{\partial u}{\partial \nu})_T = 1,4 \cdot 10^9 \text{ erg cm}^{-3}$$

dont les valeurs sont proches de celles déduites des grandeurs expérimentales α et χ (POLLACK, 1964), soit :

$$(\frac{\partial s}{\partial \nu})_T = \frac{\alpha}{\chi} = \frac{15,7 \cdot 10^{-4}}{0,62 \cdot 10^{-10}} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ erg cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$(\frac{\partial u}{\partial \nu})_T = \frac{\alpha T}{\chi} = 65 \frac{\alpha}{\chi} = 1,6 \cdot 10^9 \text{ erg cm}^{-3}$$

En fait ce sont ces seules grandeurs, présentées sous une forme plus directement utilisables dans les tableaux 7.2 et 7.4 pour le krypton et le xénon, que nous utiliserons dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux, confondant donc les courbes $s(r_1)$ et $u(r_1)$ avec leurs tangentes en $r_1 = r_1^0$.

À la lumière des considérations précédentes, nous allons maintenant tenter une première approche à l'interprétation de la structure de la première couche de krypton formée au cours d'une condensation bidimensionnelle sur nos divers adsorbants.

Nous avons porté dans le tableau 7.5 les valeurs des rapports $\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ observées expérimentalement ainsi que des valeurs approchées de ce que devrait être ce rapport pour une phase adsorbée en coïncidence parfaite avec le réseau sous-jacent, si seules les interactions latérales contribuaient à la variation de l'entropie totale. On aurait alors

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = \frac{s_{//}^{(1)} - s_{//}^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = \frac{1}{2} \frac{s_{//}^{(1)} - s_{//}^{(\infty)}}{s_{//}^{(\infty)}} \quad (7.34)$$

soit d'après le tableau 7.2

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = \frac{1}{2} \times 3,8 \frac{\Delta r_1}{r_1} = 1,9$$

Ayant admis une erreur absolue maximum de 0,06 sur $\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$, nous en déduisons qu'une structure de la couche adsorbée en coïncidence parfaite avec le substrat

Tableau 7.5

Variation relative d'entropie qui résulterait de l'interaction latérale pour une phase adsorbée en coïncidence parfaite avec l'adsorbant $\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ calculé comparée à la variation mesurée expérimentalement $\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ exp pour l'adsorption du krypton sur divers adsorbants à structure lamellaire

Adsorbant	i	$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ calculé	$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ exp
NiCl ₂	- 0,130	- ,25	+,34
CoCl ₂	- 0,130	- ,25	+,32
FeCl ₂	- 0,120	- ,23	+,29
CdCl ₂	- 0,054	- ,10	+,16
CdBr ₂	- 0,029	- ,05	+,05
CdI ₂	+ 0,042	+ ,08	+,045
PbI ₂	+ 0,118	+ ,22	+,23

Variation relative de l'entropie du krypton à la fusion :

$$\frac{s^{(l)} - s^{(s)}}{s^{(s)}} = \frac{3,4}{12,7} = 0,27$$

n'est acceptable que sur PbI₂ et CdI₂. En effet pour les autres couples adsorbat-adsorbant l'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale serait encore accru si l'on tenait compte de l'interaction perpendiculaire qui contribuerait à une diminution de $s^{(1)}$ calculé.

Pour Kr - CdI₂ une telle structure paraît extrêmement probable par suite de la bonne compatibilité dimensionnelle (i = 0,042). Pour Kr-PbI₂ l'incompatibilité dimensionnelle est déjà assez importante (i = 0,118), mais du fait que l'atome d'adsorbat a une dimension moindre que l'ion superficiel de l'adsorbant, cette structure reste cependant plausible. Un deuxième argument en sa faveur est la diminution importante du facteur énergétique lorsque l'on passe de CdI₂ à PbI₂. On a (voir tableaux 711, 811 et 812)

$$|u^{(1)}(\text{Kr-CdI}_2)| - |u^{(1)}(\text{Kr-PbI}_2)| = 2894 - 2668 = 226 \text{ cal mol}^{-1}.$$

La dilatation du film adsorbé ne suffit d'ailleurs pas à expliquer cette différence. On a en effet :

$$\frac{\Delta r_1}{r_1} = \frac{4,55 - 4,24}{4,24} = 0,073$$

d'où une variation correspondante de l'énergie d'interaction latérale (voir tableau 7.4).

$$\Delta u = \frac{1}{2} u^{(\infty)} \times 1,3 \frac{\Delta r_1}{r_1} \approx \frac{1}{2} 2240 \times 1,3 \times 0,073 = 105 \text{ cal mol}^{-1}$$

Le complément pourrait alors provenir d'une différence dans l'interaction perpendiculaire, les distances entre ions $n^{\text{ièmes}}$ voisins ($n \geq 2$) et atomes d'adsorbat étant plus faibles dans le cas du couple Kr-CdI₂. Mais il convient de rappeler à nouveau que le calcul théorique est très approché, puisque l'on suppose que u est une fonction linéaire de r_1 , et qu'en outre la valeur expérimentale n'est pas connue avec une très grande précision.

Notre interprétation suppose que l'entropie de vibration de l'atome d'adsorbat perpendiculairement à la surface adsorbante est peu différente de celle de vibration de cet atome perpendiculairement à la face compacte de l'adsorbat solide, alors que l'existence de forces d'interaction plus fortes dans la première situation suggérerait une valeur plus faible de l'entropie. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Examinons maintenant les autres cas. Pour le couple Kr-CdBr₂ la compatibilité est encore bonne ($i = -0,029$), et l'existence d'une structure en coïncidence, qui serait une couche compacte d'adsorbat solide comprimée de 6 %, est plausible. Toutefois, une telle compression devrait conduire à une valeur négative de $s^{(1)} - s^{(\infty)}$, contrairement à ce qui est observé (tableau 7.5). La différence entre la valeur expérimentale et celle calculée est déjà suffisamment forte pour nous permettre d'écarter la structure en coïncidence. Pour la première couche de krypton sur les chlorures nos résultats expérimentaux (tableau 7.5) conduisent à la même conclusion, avec un degré de certitude beaucoup plus élevé. Ceci n'est pas étonnant, car une couche de krypton en coïncidence sur le chlorure de cadmium serait déjà comprimée de 11 %. Sur les autres chlorures (NiCl₂, CoCl₂, FeCl₂) la compression est telle (≈ 20 %) qu'une telle structure pouvait être rejetée d'emblée.

Quelle peut être alors la structure de la couche adsorbée ? Dans le cas d'une structure en coïncidence nous pouvions considérer $\rho_{u\perp}^{(1)}$ et $\rho_{s\perp}^{(1)}$ comme sensiblement constants pour l'interaction d'un adsorbat donné avec des adsorbants différents mais possédant le même ion halogène, et avoir une estimation approchée de la variation de $\rho_{u\parallel}^{(1)}$ et $\rho_{s\parallel}^{(1)}$ en considérant la couche adsorbée comme un plan (111) d'adsorbat solide déformé de façon homogène. Dans le cas contraire ces deux possibilités sont exclues et le problème devient donc plus complexe. Avant de continuer la discussion de nos résultats expérimentaux nous allons d'abord essayer d'analyser, à partir de paramètres moléculaires connus des adsorbats et adsorbants, l'influence que le relief de la surface adsorbante peut avoir sur la structure de la couche adsorbée. Cette analyse, outre qu'elle nous apportera des éléments pour la suite de la discussion, permettra aussi d'étayer les hypothèses concernant la structure de la première couche de krypton sur PbI₂ et CdI₂, que nous ont suggérées nos résultats expérimentaux.

7.5 - INFLUENCE DU RELIEF DE L'ADSORBANT SUR LA STRUCTURE DE LA COUCHE ADSORBÉE

En l'absence d'interactions latérales l'énergie potentielle w d'un atome de krypton ou de xénon au voisinage d'une surface adsorbante ne dépend que de ses trois coordonnées. Dans le cas du méthane elle peut également dépendre de son orientation.

Comme nous ne parlerons que très succinctement de cet adsorbat, dont nous n'avons étudié les interactions qu'avec le chlorure de nickel, nous ne tiendrons pas compte dans la discussion des paramètres définissant l'orientation des molécules adsorbées et écrirons donc le potentiel d'interaction :

$$w = w(x, y, z)$$

où z est la cote de la molécule adsorbée, et où x et y sont deux coordonnées prises parallèlement à la surface adsorbante. Lorsque celle-ci est une face cristalline, w est évidemment une fonction bipériodique de x et de y . w présente un minimum en fonction de z pour $z = z_0 = z_0(x, y)$, soit $\epsilon(x, y)$. Les surfaces $z_0 = z_0(x, y)$ et $\epsilon = \epsilon(x, y)$ ont la même périodicité que w . Le relief de la première par rapport au diamètre de la molécule d'adsorbat et celui de la seconde par rapport à kT , l'énergie moyenne de translation en deux dimensions, peuvent être considérés comme représentant respectivement l'hétérogénéité géométrique et énergétique de la surface adsorbante à l'échelle moléculaire. Deux cas limites ont été très étudiés en adsorption physique : celui où ce relief est peu accentué ; on considère alors les molécules adsorbées comme mobiles et, aux faibles taux de recouvrement, on peut leur appliquer la théorie du gaz parfait bidimensionnel ; puis le cas opposé, où les molécules peuvent être considérées comme localisées ; en l'absence d'interactions latérales on applique la théorie de Langmuir ou BET à la phase adsorbée selon qu'il s'agit d'une adsorption en une seule couche ou en plusieurs couches. Lorsque les interactions latérales entrent en jeu, le problème du calcul des isothermes d'adsorption à partir des potentiels d'interaction moléculaire devient beaucoup plus complexe. Néanmoins on conçoit que le fait de se trouver dans l'un ou l'autre des cas limites que nous venons de définir simplifie considérablement la compréhension des phénomènes. Nous allons donc examiner ce problème pour les divers couples adsorbat-adsorbant que nous avons étudiés, ainsi que pour le système graphite-gaz rares parce qu'il a déjà fait l'objet de nombreux calculs théoriques et d'une étude expérimentale comparable à la nôtre (THOMY, 1968) dont nous reparlerons plus tard.

Les résultats relatifs au graphite sont exposés dans l'ouvrage de YOUNG et CROWELL (1962). Dans un article de SAMS (1964) les calculs sont discutés d'un point de vue plus critique.

Nous avons porté dans le tableau 7.6 diverses valeurs des potentiels d'interaction d'un atome d'argon avec le réseau du graphite ainsi que sa cote au-dessus de ce réseau pour trois positions différentes A, B et C. (A : centre de l'hexagone, B : milieu de l'arête de l'hexagone, C : sommet de l'hexagone). La dissémination des résultats des divers auteurs donne une bonne idée de l'inefficacité des méthodes théoriques de calcul des énergies d'interaction moléculaire. Pour les différences d'énergie entre les positions A et C on distingue deux catégories de résultats : ceux de BARRER et AVGUL semblent indiquer une hétérogénéité à l'échelle moléculaire de la surface du graphite vis-à-vis de l'argon ; au contraire ceux de PACE et surtout ceux de CROWELL montrent que les différences d'énergie et de cote entre des atomes dans les positions A et C sont très faibles (pour CROWELL on a une différence d'énergie de 33 calories à comparer à l'énergie d'agitation thermique bidimensionnelle égale à $160 \text{ cal. mol}^{-1}$ à 80 K et une différence de cote de $0,05 \text{ \AA}$ représentant seulement $\frac{0,05}{3,82} = 1,3 \%$ du diamètre de l'atome d'argon). Ainsi, selon CROWELL, les barrières énergétiques et géométriques que l'atome d'argon rencontre sur la surface du graphite sont insuffisantes pour s'opposer à un mouvement de translation libre, et l'on doit s'attendre à ce que la phase diluée des gaz rares (argon, krypton,

Tableau 7.6

Energie potentielle et cote d'un atome d'argon adsorbé sur le plan de clivage du graphite dans les trois positions A (centre de l'hexagone) B (milieu de l'arête) et C (sommet)

Auteurs	Energie en cal mol ⁻¹			Cote en Å		
	A	B	C	A	B	C
BARRER (1937)	2520		2130			
CROWELL (1953)	1803	1775	1770	3,55	3,60	3,60
PACE (1957)	2280	2160	2180	3,18	3,25	3,25
AVGUL (1957)	2820	2260	2140			

xénon) adsorbés sur le graphite soit un gaz bidimensionnel et la phase condensée un liquide. Les résultats obtenus par THOMY avec le krypton et le xénon sur le graphite semblent bien indiquer que la première phase condensée observée est un liquide. Toutefois une augmentation de la pression conduit à des solides en monocouche, dont le réseau cristallin serait en relation simple avec celui du plan graphitique sous-jacent. Dans le cas du xénon une observation par diffraction d'électrons lents a montré qu'il en était bien ainsi (LANDER, 1967).

Examinons maintenant le problème des atomes de gaz rares (Ar, Kr et Xe) adsorbés sur la face de clivage des halogénures à structure lamellaire. Pour cela nous ferons un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Nous supposerons d'abord que les forces de dispersion sont prépondérantes, et donc celles résultant de l'effet du champ électrostatique de l'adsorbant seront négligées. Une telle hypothèse n'est pas justifiable a priori et nous la discuterons dans la suite. Dans un premier temps nous ne tiendrons compte des interactions des atomes d'adsorbat qu'avec les ions halogènes superficiels. Les atomes et les ions seront considérés comme des sphères de diamètres d et a dont l'énergie potentielle d'interaction est minimale lorsqu'ils sont distants de $a + d$. Comme il n'est guère facile de calculer a priori cette énergie potentielle, nous supposerons enfin que la courbe qui la représente a la même forme que celle en coordonnées réduites $(\frac{w}{\epsilon}, \frac{r}{r_0})$ d'interaction entre deux atomes d'argon (figure 7.1). Cette façon d'opérer peut paraître rudimentaire. En fait, l'exemple de l'argon sur le graphite montre que des techniques de calcul plus élaborées peuvent conduire à des résultats fort divergents, et ne sont pas forcément plus sûres.

La différence de cote entre un atome d'adsorbat localisé au-dessus d'un ion adsorbant (position C, voir figure 7.4) et un atome reposant sur trois ions adsorbants (position A) est :

$$\frac{a+d}{2} - \left(\left(\frac{a+d}{2} \right)^2 - \frac{a^2}{3} \right)^{1/2}$$

soit pour $a = d$

$$d - d \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 0,183 d.$$

Pour l'instant nous ne ferons de calculs numériques que sur le cas $a = d$, qui permet de

prévoir un comportement moyen pour les systèmes que nous avons étudiés. En fait, nous calculons ici une valeur minimale de la dénivellation entre les positions C et A du fait qu'en A l'atome d'adsorbat est plus attiré qu'en C par l'adsorbant. Pour que la phase adsorbée puisse être considérée comme un gaz bidimensionnel, il faudrait que l'atome d'adsorbat se déplace en ligne droite et donc à une cote $z_0(x_c, y_c)$. Calculons son énergie potentielle à une telle cote mais en position A. L'atome d'adsorbat est alors à une distance $(\frac{a+d}{2})^2 + \frac{a^2}{3})^{1/2}$ de ses trois plus proches voisins, supérieure de $(1 + \frac{4}{3}(\frac{a}{a+d})^2)^{1/2} - 1$ en valeur relative à la distance d'interaction maximale. Pour $a=d$ cette différence vaut $\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0,155$. Or, on constate que pour l'interaction de deux atomes d'argon entre eux, un tel éloignement de la position du minimum conduit à une diminution de l'énergie potentielle (en valeur absolue) de 32 % de sa valeur au minimum. Pour l'argon la différence d'énergie aurait donc une valeur (voir figure 7.1) de $3 \times 138 \times 1,9872 \times 0,32 = 263 \text{ cal mol}^{-1}$, bien supérieure à $RT \approx 160 \text{ cal mol}^{-1}$ à 80 K. Pour le krypton ou le xénon on a des valeurs de l'énergie potentielle encore plus élevées et l'on peut dire par conséquent que pour $a \approx d$ le relief de l'adsorbant restreint tout mouvement en ligne droite des molécules. De ce fait, il paraît assez naturel de penser que dans la région de la loi de HENRY, la phase adsorbée soit un "gaz de réseau" localisé, les positions C étant interdites aux atomes d'adsorbant, et que la condensation bidimensionnelle résultant de l'interaction latérale entre molécules adsorbées conduise à un solide bidimensionnel plutôt qu'à un liquide. Mais dans cette phase solide, du fait de voisins possibles, la position C n'est pas exclue d'emblée pour une molécule adsorbée.

Nous allons donc faire une estimation de la différence d'énergie potentielle d'interaction avec l'adsorbant de deux atomes d'adsorbat situés en A et C. Un atome situé en C a un seul voisin contigu, mais ses seconds voisins sont à une distance moindre qu'en A. Elle est égale à $((\frac{a+d}{2})^2 + a^2)^{1/2}$. Pour $a = d$ elle vaut $d\sqrt{2}$, et est donc supérieure de 41 % à celle correspondant à des plus proches voisins. Pour l'interaction entre deux atomes d'argon on constate qu'à une telle distance l'énergie est égale à environ $\frac{1}{8}$ de ce qu'elle est au minimum. Très grossièrement on passe donc d'une énergie d'interaction de -3ϵ en A à $-\epsilon - \frac{6}{8} \epsilon$ en C, et l'on a une différence relative de

$$\frac{3 \epsilon - \epsilon - \frac{6}{8} \epsilon}{3 \epsilon} = \frac{10}{24} = 0,42.$$
 Une telle différence correspondrait à un écartement de deux atomes d'argon supérieure de 18 % à leur distance d'interaction optimale (voir figure 7.1). Mais les interactions latérales étant plus faibles que les interactions perpendiculaires, cette valeur est une limite inférieure et l'on peut donc dire que du point de vue énergétique la position C est extrêmement défavorable pour un atome d'adsorbat.

Il est intéressant de considérer maintenant les points correspondant à des cols (position B). La différence de niveau entre A et B est $(\frac{a+d}{2})^2 - \frac{a^2}{4})^{1/2} - ((\frac{a+d}{2})^2 - \frac{a^2}{3})^{1/2}$, soit pour $a = d$, $d(\frac{\sqrt{3}}{2} - \sqrt{\frac{2}{3}}) \approx 0,049 d$. Elle est donc beaucoup plus faible qu'entre les positions A et C. La même remarque vaut pour l'énergie potentielle d'interaction avec l'adsorbant. En B un atome d'adsorbat a deux plus proches voisins au lieu de trois en A et possède deux seconds voisins à une distance $(\frac{a+d}{2})^2 + \frac{a^2}{2})^{1/2}$, soit pour $a = d$, $d\sqrt{\frac{3}{2}} = 1,225 d$.

Deux atomes d'argon à une telle distance n'ont plus que 45 % de leur énergie d'interaction maximale. Donc la différence d'énergie potentielle entre A et B serait seulement $3 \epsilon - (2 \epsilon + 0,90 \epsilon) \approx 0,10 \epsilon$, soit en valeur relative $\frac{0,10 \epsilon}{3 \epsilon} \approx 0,03$ à comparer à la valeur 0,42 trouvée pour la différence entre A et C. En fait notre calcul est très approché, car nous n'avons pas tenu compte des seconds voisins pour un atome en position A. La

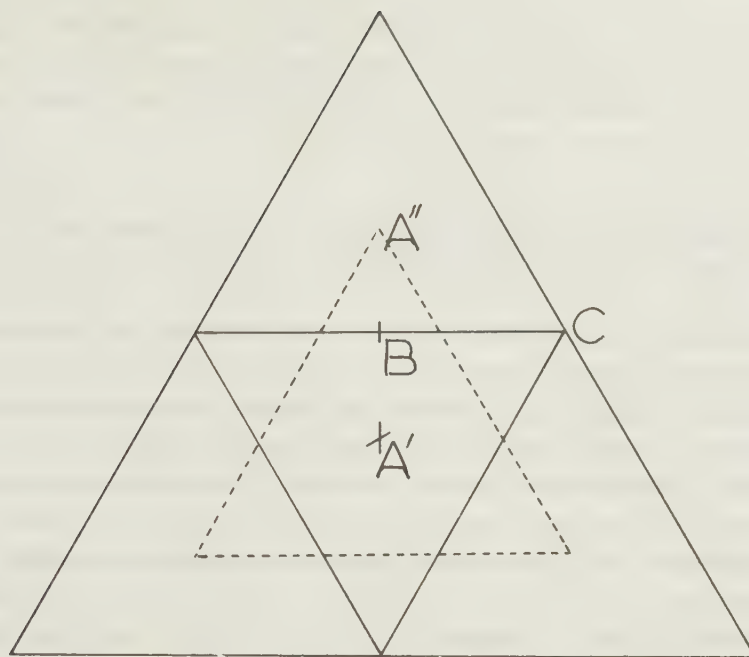


Figure 7.4 - Réseau superficiel des halogénures à structure lamellaire.

Trait plein : plan d'ions halogènes superficiel.

Trait pointillé : plan d'ions halogènes sous-jacent.

Les ions métalliques se trouvent à égale distance de ces deux plans dans les positions A' (trous octaédriques).

barrière de potentiel que doit franchir un atome d'argon pour passer d'un puits de potentiel à un autre (position A) en franchissant un col (position B) est relativement faible ($0,10 \text{ e} \approx 28 \text{ cal. mol}^{-1}$ pour l'argon). Mais le mouvement d'un atome adsorbé selon une ligne brisée empruntant les cols impliquerait un changement constant de son vecteur vitesse et nous paraît des plus improbables, ce qui nous conduit à nouveau à rejeter l'hypothèse d'une phase liquide pour la couche adsorbée condensée.

De l'ensemble des considérations précédentes nous tirons deux conclusions : la première est que, pour la couche adsorbée, nous aurons une structure localisée ; la seconde est que, du point de vue des interactions perpendiculaires, des structures où les atomes d'adsorbat seront situés au-dessus des ions halogènes seront énergétiquement très peu favorables.

Remarque

Dans ce paragraphe nous avons cherché à mettre en évidence le relief de la surface adsorbante vis-à-vis de l'adsorbat et n'avons de ce fait considéré que le plan superficiel d'ions halogènes de l'adsorbant, qui en est essentiellement responsable. Notre procédure est cohérente du fait qu'à aucun moment nous n'avons considéré de voisins qui fussent plus éloignés de l'atome d'adsorbat qu'un ion des plans sous-jacents. Toutefois, il convient de noter qu'en tenant compte de ces seconds plans on met en évidence deux types de positions A, celles A' situées au-dessus de cations et celles A'' situées au-dessus d'anions.

Pour $\frac{a}{d} = 1$ la distance d'un atome d'adsorbat situé en A' au cation est seulement $1,5 \sqrt{\frac{2}{3}} d = 1,2 d$ et, bien que son énergie d'interaction avec un cation soit sans doute plus faible qu'avec un anion pour un même éloignement, il est néanmoins possible que les positions A' soient énergiquement plus favorisées que les positions A". Dans le cas d'une coïncidence parfaite de la couche adsorbée et de l'adsorbant les atomes d'adsorbat choisiront donc probablement la position A' plutôt que A".

7.6 - CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE DU KRYPTON SUR NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 et CdBr_2 . STRUCTURE DE LA COUCHE ADSORBÉE

Nous allons revenir maintenant à l'interprétation des résultats expérimentaux. Au paragraphe 4 nous avons déjà abouti à la conclusion que pour les couples Kr- CdI_2 et Kr- PbI_2 , pour lesquels le diamètre de l'atome d'adsorbat était supérieur ou à peu près égal au paramètre du réseau ionique superficiel, il paraissait probable que la couche adsorbée prenne une structure en coïncidence parfaite avec celle du substrat sous-jacent. Notre argumentation était essentiellement basée sur les valeurs des paramètres thermodynamiques que nous avons mesurés et sur l'idée que la surface adsorbante présentait un relief de potentiel vis-à-vis des atomes d'adsorbat, un point de vue qui est étayé par notre analyse du paragraphe précédent. Donc les halogénures PbI_2 et CdI_2 , dont le paramètre a est supérieur au diamètre d du krypton, imposent leur structure superficielle à la première couche adsorbée. Par contre, pour CdBr_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 et CdCl_2 , dont le paramètre a est inférieur à d , les valeurs de l'entropie $s^{(1)}$ excluent une telle possibilité.

Pour accéder à la structure de la couche adsorbée dans ces divers cas nous allons partir du plan (111) de krypton solide, et le modifier en tenant compte de toutes les données que nous possédons. Une première façon de prendre en considération le substrat sous-jacent consiste à faire subir au plan (111) de krypton solide la déformation homogène la plus petite possible qui permette à un certain nombre d'atomes d'adsorbat de se placer dans les puits de potentiel. Pour cela on calcule la valeur n_0 de n entier positif pour laquelle $|na - (n-1)d|$ est minimum. Les valeurs de n_0 pour les divers couples krypton-chlorures ainsi que xénon-chlorures (les résultats concernant ces derniers sont donnés dans le prochain paragraphe) sont portées dans le tableau 7.7. Puis on construit une couche adsorbée telle $(n_0 - 1)^2$ atomes d'adsorbat recouvrent n_0^2 ions chlorures, les atomes situés aux sommets des losanges de côté $n_0 a$ se trouvant dans des puits de potentiel. Par contre ceux qui en sont éloignés sont dans des positions voisines de C, défavorables du point de vue de l'énergie d'interaction perpendiculaire. Il faut donc s'attendre à ce que ces atomes s'écartent des positions C, ce qui nous conduit à une structure hexagonale dont la supermaille de côté $n_0 a$ contient $(n_0 - 1)^2$ atomes d'adsorbat. La couche adsorbée, qui résulte alors d'une déformation inhomogène du plan compact de krypton solide, est comprimée par endroit, détendue ailleurs, mais a en moyenne une densité voisine de celle de ce dernier. Il paraît donc probable que pour une telle structure $u_{//}^{(1)}$ et $s_{//}^{(1)}$ soient assez voisins de $u_{//}^{(\infty)}$ et de $s_{//}^{(\infty)}$, si bien que les variations de ρ_u et ρ_s observées expérimentalement devraient résulter uniquement de celles de $\rho_{u_{\perp}}$ et $\rho_{s_{\perp}}$. Les calculs a priori de $\rho_{u_{\perp}}$ et $\rho_{s_{\perp}}$ sont inextricables, mais le fait que $\rho_{s_{\perp}}$ soit voisin de l'unité pour les couples Kr- CdBr_2 et Kr- CdI_2 nous amène à douter d'une telle possibilité. Un autre défaut de cette structure est qu'elle implique une prédominance des forces d'interaction latérale, puisqu'elle correspond à une densité de la couche adsorbée très voisine de celle du plan (111) d'adsorbat solide. S'il est vrai que le rapport des forces d'interaction perpendiculaire aux forces d'interaction

Tableau 7.7

Valeurs de n_o correspondant au minimum de $|n a - (n - 1) d|$ pour divers couples adsorbat-adsorbants

Couple adsorbat-adsorbant	n_o	$(n_o - 1)$	$\frac{n_o a - (n_o - 1) d}{n_o a}$
Kr-CdBr ₂	34	33	0,0 %
Kr-NiCl ₂ et Kr-CoCl ₂	8	7	- 0,53 %
Kr-FeCl ₂	9	8	- 1,06 %
Kr-CdCl ₂	18	17	+ 0,26 %
Xe-NiCl ₂	5	4	+ 0,65 %
Xe-FeCl ₂	5	4	+ 1,5 %
Xe-CdCl ₂	8	7	0,0 %

latérale décroît lorsqu'on passe des iodures aux chlorures, ainsi que nous le verrons dans la suite, il semble toutefois excessif d'admettre que cela puisse conduire à un renversement complet de la situation, puisqu'aussi bien nous avons proposé pour le couple Kr-PbI₂, dont la compatibilité dimensionnelle est mauvaise, une structure en coïncidence, donc imposée par le substrat. C'est pourquoi, il nous faut rechercher une structure qui réalise un compromis plus favorable en faveur des forces d'interaction perpendiculaire.

Imaginons de faire précéder toutes les opérations que nous avons effectuées sur le plan (111) de krypton solide par une dilatation homogène, de telle sorte que la couche adsorbée ait une densité moyenne notablement inférieure à celle de la couche compacte d'adsorbat solide. Ceci nous permet d'expliquer la valeur élevée du terme entropique par le fait que $s_{//}^{(1)}$ sera supérieur à $s_{//}^{(\infty)}$, comme dans le cas du couple Kr-PbI₂. En outre, de cette façon, la déformation inhomogène provoquée par l'hétérogénéité de l'adsorbant n'impliquant plus de compression locale excessive, se trouve facilitée. La perte d'énergie d'interaction latérale résultant de la dilatation du plan (111) de krypton solide sera compensée en partie par le gain d'énergie d'interaction perpendiculaire.

La dimension de la supermaille pour une telle structure n'est plus définie par les valeurs de n_o du tableau 7.7. En supposant que seule l'entropie d'interaction latérale contribue à la différence $s^{(1)} - s^{(\infty)}$, nous allons calculer une nouvelle valeur de n . La formule (7.34) nous fournit une valeur expérimentale de $(\frac{\Delta r_1}{r_1})$, soit $(\frac{\Delta r_1}{r_1})_{\text{exp}}$. n sera l'entier pour lequel $\frac{na}{n-1} - d = \left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)$ sera le plus voisin de $\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_{\text{exp}}$. Toutes ces grandeurs sont portées dans le tableau 7.8, où figurent également pour comparaison

Tableau 7.8

Dimensions de la supermaille de la couche adsorbée, $(n-1)^2$ atomes
d'adsorbat occupant n^2 mailles de la surface adsorbante.

Couple adsorbat adsorbant	$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$	$\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_{\text{exp}}$	n	$\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_{n-1}$	$\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_n$	$\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_{n+1}$
Kr-NiCl ₂	0,34	0,18	4	0,31	0,16	0,09
Kr-CoCl ₂	0,32	0,17	4	0,31	0,16	0,09
Kr-FeCl ₂	0,29	0,15	4	0,32	0,17	0,10
Kr-CdCl ₂	0,16	0,08	8	0,10	0,08	0,06
Kr-CdBr ₂	0,054	0,026	18	0,031	0,028	0,024

$\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_{n-1}$ et $\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_{n+1}$. Ce tableau semble donc indiquer des valeurs de n très inférieures à n_0 , c'est-à-dire une couche adsorbée beaucoup moins dense que la couche compacte de krypton solide, notamment dans le cas des couples Kr-NiCl₂, Kr-CoCl₂ et Kr-FeCl₂, ce qui implique une forte influence du substrat sur la structure de la phase adsorbée.

Lorsque l'on passe des couples Kr-NiCl₂, Kr-CoCl₂, Kr-FeCl₂ au couple Kr-CdCl₂, à la diminution du facteur entropique correspond une augmentation du facteur énergétique. Essayons de voir dans quelle mesure les variations de $u_{//}^{(1)}$ peuvent expliquer ce fait, si l'on admet une structure de la couche adsorbée définie par les valeurs de n du tableau 7.8. Quand on passe de Kr-CdCl₂ à Kr-NiCl₂, on a une dilatation linéaire moyenne de la couche adsorbée

$$\frac{\Delta r_1}{r_1} = \frac{\frac{4}{3} \times 3,543 - \frac{8}{7} \times 3,854}{\frac{4}{3} \times 3,543} = 0,073$$

et donc une variation d'énergie d'interaction latérale

$$\Delta u_{//} = \frac{1}{2} u^{(\infty)} \times 1,3 \frac{\Delta r_1}{r_1} = \frac{1}{2} 2240 \times 1,3 \times 0,073 = 106 \text{ cal mol}^{-1}$$

que l'on doit comparer à la valeur expérimentale (voir tableau 111 et 511)

$$\Delta u = 2638 - 2572 = 66 \text{ cal mol}^{-1}$$

Toutefois cette dernière valeur doit être corrigée du fait que $u^{(1)}$ (Kr-NiCl₂) est relative à $T = 75,68 \text{ K}$ tandis que $u^{(1)}$ (Kr-CdCl₂) est relative à $T = 84,28 \text{ K}$. En prenant la chaleur molaire de la couche adsorbée égale à 6 cal mol^{-1} (solide d'Einstein) on aura :

$$\Delta u_{//} = 66 + 6 \times 8,60 = 118 \text{ cal mol}^{-1}$$

valeur très proche de celle calculée. En fait il nous suffisait de noter que ces valeurs sont du même ordre de grandeur, compte tenu de la précision très mauvaise sur la valeur expérimentale et des approximations impliquées dans le calcul théorique.

On constate que la valeur de n calculée est d'autant plus faible que la compatibilité dimensionnelle est plus mauvaise. C'est un résultat que l'on peut interpréter aisément. En effet, en construisant la couche adsorbée à partir d'un atome situé dans un puits de potentiel A (figure 7.4), puis en plaçant successivement ses premier, second, ... et $n^{\text{ième}}$ voisins, on rencontre d'autant plus rapidement une position proche d'un sommet C que le diamètre de l'atome d'adsorbat est différent de celui de l'ion halogène superficiel. Donc, plus la compatibilité dimensionnelle est mauvaise, plus vite on est amené à franchir un puits de potentiel, introduisant ainsi une différence d'une unité (sur une ligne) entre le nombre d'ions du substrat et celui d'atomes de la couche adsorbée.

Dans le cas présent, la diminution de n , lorsque $|i|$ croît, conduit à un accroissement de $(\Delta r_1/r_1)_n$. Toutefois un tel comportement n'est pas du tout impliqué par l'équation

$$(\Delta r_1/r_1)_n = \frac{na - (n-1)d}{(n-1)d} = \frac{1 - n|i|}{n-1}$$

En particulier, n étant une fonction en escalier de $|i|$, dans un domaine où n reste constant, $(\Delta r_1/r_1)_n$ décroît avec $|i|$. Mais nous verrons, dans le cas du xénon, que même une diminution de n n'entraîne pas forcément une augmentation de $(\Delta r_1/r_1)_n$.

7.7 - CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE DU XENON EN PREMIERE COUCHE SUR NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 . STRUCTURE DE LA COUCHE ADSORBEE

Tandis que nous avons étudié l'adsorption du krypton sur des chlorures, des bromures et des iodures, pour le xénon le choix des adsorbants a été restreint aux seuls chlorures, et encore n'en avons-nous étudié que trois au lieu de quatre, la difficulté d'obtenir CoCl_2 avec une surface bien uniforme nous ayant dissuadé de poursuivre l'étude de cet adsorbant. La raison pour laquelle nous n'avons pas adsorbé de xénon sur CdBr_2 , CdI_2 et PbI_2 est toute autre. Nous avons vu au chapitre 5 que notre cryostat ne nous permettait pas de travailler au-dessus de 92 K. Or, au-dessous de cette température, les valeurs de $p^{(1)}$ pour le xénon sur ces substrats sont trop faibles (inférieures à $5 \cdot 10^{-3}$ torr) pour être mesurées avec une précision raisonnable, sans doute à cause d'une énergie d'adsorption plus élevée que sur les chlorures.

Les résultats pour le xénon en première couche sur NiCl_2 , FeCl_2 et CdCl_2 sont donnés dans le tableau (7.9) qui se présente exactement comme le tableau (7.1). Il faut rappeler que les données qu'il contient sont moins précises que celles que nous avons obtenues avec le krypton. Cependant elles le sont suffisamment pour permettre l'énoncé de quelques remarques formelles.

Pour l'ensemble des couples xénon-chlorures étudiés la pression relative de condensation bidimensionnelle en première couche $p^{(1)}/p^{(\infty)}$ est nettement plus élevée que pour les couples krypton-chlorures (en moyenne $\frac{1}{8}$ au lieu de $\frac{1}{20}$). Certes ces rapports varient avec la température. Toutefois, les températures critiques du krypton et du xénon étant respectivement de 209,4 K et de 289,8 K, on voit aisément qu'une comparaison des rapports $\frac{p^{(1)}}{p^{(\infty)}}$ à des températures réduites égales ne ferait qu'accroître l'écart entre eux.

Voyons d'abord la contribution de l'entropie à cet écart. Bien que les compatibilités

Tableau 7.9

Contributions respectives de l'énergie et de l'entropie au rapport $p^{(\infty)}/p^{(1)}$ de la tension de vapeur du xénon à la pression de condensation bidimensionnelle dans la première couche adsorbée sur divers adsorbants.

Adsorbant	Température en Kelvin	$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$	Contribution énergétique à $p^{(\infty)}/p^{(1)}$	Contribution entropique à $p^{(\infty)}/p^{(1)}$	Paramètre cristallin a de l'adsorbant (Å)	Diamètre d de l'atome du xénon (Å)	Incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant $i = \frac{a-d}{d}$
NiCl ₂	90,30	10,5	5,7	1,8	3,543		- 0,195
FeCl ₂	90,33	6,5	2,1	3,1	3,579	4,40	- 0,186
CdCl ₂	90,39	6,0	2,4	2,5	3,854		- 0,124

des couples xénon-chlorures soient dans l'ensemble moins bonnes que celle des couples krypton-chlorures, on note cependant, pour les premiers, des valeurs nettement moins élevées des termes entropiques. En outre, on ne retrouve pas avec le xénon la corrélation simple entre l'entropie et la compatibilité dimensionnelle observée avec le krypton.

Ce dernier point n'infirme pas cependant l'analyse que nous avons faite au paragraphe précédent, qui impliquait seulement que n soit une fonction décroissante de $|i|$. En supposant à nouveau que seule l'interaction latérale est responsable de la variation d'entropie, nous avons calculé (tableau 7.10) la dimension n de la supermaille du xénon adsorbé sur divers chlorures. On constate en effet, que sur NiCl₂ et FeCl₂, dont les paramètres cristallins sont voisins, on a une même valeur $n = 4$, tandis que sur CdCl₂, dont la maille élémentaire est plus grande, on a une valeur plus élevée $n = 5$.

Tableau 7.10

Dimensions de la supermaille de la couche adsorbée. $((n-1)^2$ atomes d'adsorbat occupent n^2 mailles de la surface adsorbante)

Couche adsorbat adsorbant	$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$	$\left(\frac{\Delta r_1^{(1)}}{r_1^{(1)}}\right)_{\text{exp}}$	n	$\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_{n-1}$	$\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_n$	$\left(\frac{\Delta r_1}{r_1}\right)_{n+1}$
Xe-NiCl ₂	0,11	0,05	4	0,21	0,07	0,01
Xe-FeCl ₂	0,20	0,10	4	0,22	0,08	0,02
Xe-CdCl ₂	0,16	0,08	5	0,17	0,09	0,05

Variation relative de l'entropie du xénon à la fusion $\frac{s^{(l)} - s^{(s)}}{s^{(s)}} = 0,20$

Le fait qu'à compatibilités dimensionnelles à peu près égales (Kr - FeCl₂ et Xe - Cd Cl₂ par exemple) on observe dans le cas du xénon une valeur plus élevée de n , s'explique en admettant qu'un atome de xénon peut se placer à une distance relativement plus faible d'un sommet qu'un atome de krypton. Ainsi le relief de la surface adsorbante influence moins la structure de la couche de xénon que celle de la couche de krypton. Cela résulte sans doute de ce que le rapport de l'énergie d'interaction perpendiculaire à l'énergie d'interaction latérale est moindre dans le cas du xénon. En tous cas, cette dernière conclusion se déduit indépendamment de l'analyse de la contribution énergétique à $\rho^{(1)} = \rho^{(\infty)} / \rho^{(1)}$

En fait, lorsqu'on compare le comportement du krypton et du xénon, c'est la différence entre les contributions énergétiques à $\rho^{(1)}$ qui est la plus marquée, à l'exception toutefois du couple Xe-NiCl₂. Ici d'ailleurs, il est plus correct de faire la comparaison sur la grandeur $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|}$ qui dépend peu de la température (voir tableau 7.11 qui contient en outre des résultats relatifs au méthane et à l'argon dont il sera question au prochain paragraphe). Le rapport $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|}$ est en moyenne beaucoup plus élevé pour le krypton que pour le xénon. En faisant intervenir les contributions perpendiculaire et latérale à l'énergie on peut écrire :

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = \frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)} - (u_{\parallel}^{(1)} - u_{\parallel}^{(\infty)})}{|u^{(\infty)}|} \quad (7.35 \text{ a})$$

La couche adsorbée de xénon étant plus voisine de la couche compacte d'adsorbat solide que celle de krypton (d'après l'analyse du terme entropique), on a pour le terme positif $(u_{\parallel}^{(1)} - u_{\parallel}^{(\infty)})$, la relation :

$$\left(\frac{u_{\parallel}^{(1)} - u_{\parallel}^{(\infty)}}{|u^{(\infty)}|} \right)_{\text{Xe}} < \left(\frac{u_{\parallel}^{(1)} - u_{\parallel}^{(\infty)}}{|u^{(\infty)}|} \right)_{\text{Kr}} \quad (7.35 \text{ b})$$

Compte tenu de (35 a), (35 b) et des résultats du tableau 7.11, on a donc :

$$\left(\frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} \right)_{\text{Xe}} < \left(\frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} \right)_{\text{Kr}} \quad (7.36 \text{ a})$$

soit

$$\left(\frac{|u_{\perp}^{(1)}|}{|u_{\parallel}^{(\infty)}|} \right)_{\text{Xe}} < \left(\frac{|u_{\perp}^{(1)}|}{|u_{\parallel}^{(\infty)}|} \right)_{\text{Kr}} \quad (7.36 \text{ b})$$

Ainsi l'interaction perpendiculaire est relativement plus importante dans le cas du krypton. Au paragraphe 9 nous essaierons d'expliquer ce résultat.

Voyons dans quelle mesure les variations de $u_{\parallel}^{(1)}$ permettent d'interpréter celles de $u^{(1)}$ lorsque l'on passe d'un chlorure à l'autre. C'est le cas pour les couples Xe-FeCl₂ et Xe-CdCl₂ qui ont des valeurs également voisines de $u^{(1)}$ et de $(\frac{\Delta r_1}{r_1})_{\text{exp}}$. Par contre le couple Xe-NiCl₂ a un comportement tout à fait singulier. La valeur élevée de son terme énergétique $\rho_u^{(1)}$ ne peut guère provenir d'une importante valeur de l'énergie d'interaction latérale. Il semble donc que l'on doive admettre dans ce cas une valeur de $|u_{\perp}^{(1)}|$ plus grande que celle des couples Xe-FeCl₂ et Xe-CdCl₂, encore qu'on ne voie aucune explication à cela.

Dans les paragraphes 4, 6 et 7 nous avons essayé de préciser la structure de la première couche adsorbée au cours d'une condensation bidimensionnelle à partir de nos résultats expérimentaux. Dans les paragraphes qui suivront nous allons chercher à consolider et à préciser les conclusions auxquelles nous avons été amené. Il est un point sur lequel cependant nous ne reviendrons pas : c'est celui de la structure cristallographique

Tableau 7.11

Comparaison des valeurs de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|}$ pour les premières couches de xénon, de krypton, de méthane et d'argon adsorbées sur divers chlorures à structure lamellaire.

Adsorbant Adsorbat	NiCl ₂	FeCl ₂	CdCl ₂	$ \Delta u^{(\infty)} $ pour l'adsorbat en cal mol ⁻¹
Xe	0,094	0,039	0,047	3800
Kr	0,106	0,101	0,162	2700
CH ₄ [*]	0,21			2350
Ar [*]			0,34	1900

^{*} Pour ces deux adsorbats on a porté les valeurs de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|\Delta u^{(\infty)}|}$ qui diffère assez peu de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|}$.

précise de la couche adsorbée (valeur de n). Nous souhaitons donc préciser que ces valeurs doivent être considérées plutôt comme des repères que comme des valeurs définitives. On ne saurait prétendre donner à l'aide d'une seule technique expérimentale une solution certaine à notre problème. Il est évident que la diffraction des électrons de faible énergie devrait constituer en ce domaine un outil complémentaire des plus utiles.

Certaines des valeurs de n, notamment celles données pour le krypton, peuvent paraître correspondre à des densités de la couche adsorbée exagérément faibles ($\frac{\Delta r_1}{r_1} \approx 0,18$). Toutefois elles ne sont pas d'un ordre de grandeur déraisonnable puisque nous avons estimé, au paragraphe 5, que la variation d'énergie potentielle d'un atome d'adsorbat passant de A à C était supérieure à celle nécessaire pour écarter de 18 % deux atomes d'adsorbat.

Le fait que nous ayons négligé l'influence de l'interaction perpendiculaire sur l'entropie de la couche adsorbée inciterait à penser que les valeurs de n calculées sont trop faibles. Toutefois d'autres approximations jouent en sens contraire, par exemple l'hypothèse de la variation linéaire de $s_{//}^{(1)}$ avec r_1 (voir figures 7.2 et 7.3). En outre si la couche adsorbée présente une supermaille son spectre de phonons aura sans doute des fréquences plus basses que celles d'une couche de même densité mais qui serait un plan (111) d'adsorbat solide déformé de façon homogène.

Pour terminer ce paragraphe nous noterons qu'à aucun moment nous ne nous sommes posé le problème de la prévision a priori de la structure des couches adsorbées. Tout au plus, nous avons essayé de justifier la valeur croissante de la taille n de leurs supermailles avec $|i|$. Mais nous l'avons fait en terme d'énergie seulement. Or, entre

plusieurs phases possibles, la plus stable est évidemment celle dont l'énergie libre est la plus faible pour une température et une pression superficielle données. Tant que l'on n'a pas résolu ce problème difficile, il est dangereux de faire des généralisations hâtives à partir de résultats partiels. En particulier, il est possible que la croissance de n avec $|i|$ ne soit pas générale, notamment pour les valeurs élevées de $|i|$.

7.8 - CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE EN PREMIERE COUCHE DE L'ARGON SUR CdCl_2 et DU METHANE SUR NiCl_2

Dans le tableau 7.12 sont résumés les résultats relatifs à la formation des premières couches d'argon sur CdCl_2 et de méthane sur NiCl_2 .

Tableau 7.12

Contributions respectives de l'énergie et de l'entropie au rapport $p^{(\infty)}/p^{(1)}$ de la tension de vapeur de l'adsorbat à la pression de condensation bidimensionnelle dans la première couche adsorbée.

Couple adsorbat-adsorbant	Température en Kelvin	$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$	Contribution énergétique à $p^{(\infty)}/p^{(1)}$	Contribution entropique à $p^{(\infty)}/p^{(1)}$	Paramètre a de l'adsorbant en Å	Diamètre d de l'atome d'adsorbat en Å	Incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant $i = \frac{a-d}{d}$
Ar- CdCl_2	74,54	43,9	72,6	$\frac{1}{1,66}$	3,854	3,845	0,002
CH_4 - NiCl_2	75,20	90	29,6	3,04	3,543	4,27*	- 0,17

* Voir GREER et MAYER (1969 et 1970).

On constate tout d'abord que les contributions énergétiques à $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ sont nettement plus élevées que dans le cas du xénon et du krypton. En fait, la comparaison des valeurs de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|}$ est ici plus significative. L'examen du tableau 7.11 confirme ce que nous avons déjà noté au paragraphe précédent ; à savoir que plus l'énergie de cohésion de l'adsorbat est faible, plus la différence entre l'énergie d'attraction par un adsorbant donné et cette dernière devient importante. Ainsi le rapport de l'énergie d'interaction perpendiculaire à l'énergie d'interaction latérale croît lorsqu'on remonte la suite des adsorbats xénon, krypton, méthane et argon. La raison de ce fait sera discutée au prochain paragraphe.

En ce qui concerne la contribution entropique à $p^{(\infty)}/p^{(1)}$ le point le plus remarquable est la valeur inférieure à 1 observée dans le cas du couple Ar- CdCl_2 , qui a une compatibilité dimensionnelle parfaite. Ici donc il semblerait que l'entropie de vibration de l'argon perpendiculairement à la surface de l'adsorbant soit inférieure à celle de vibration de ce même atome perpendiculairement à la face compacte de sa phase solide.

Avec le xénon et le krypton une telle différence n'a pu être mise en évidence. Mais, comme c'est pour l'argon que $\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|}$ est le plus fort, on ne s'étonne pas que ce soit dans ce cas qu'apparaisse nettement pour la première fois une entropie $s^{(1)}$ inférieure

à $s^{(\infty)}$. Toutefois l'effet de l'interaction perpendiculaire sur l'entropie semble rester plus faible que l'effet inverse que nous avons attribué à l'interaction latérale, et ceci justifie que nous ayons négligé le premier dans les calculs relatifs à l'adsorption du krypton et du xénon.

Pour le couple $\text{CH}_4\text{-NiCl}_2$ la compatibilité dimensionnelle est mauvaise et on observe effectivement un terme entropique assez élevé, bien qu'inférieur à celui noté pour le couple Kr-NiCl_2 de compatibilité dimensionnelle meilleure. Il est donc possible que dans ce cas également interviennent une valeur $s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)}$ négative. On peut cependant donner une autre explication de ce fait : le blocage de la rotation du méthane en phase solide, qui commence dans le domaine de température où nous avons travaillé (JAMES, 1959), pourrait être plus important en phase adsorbée qu'en phase solide.

7.9 - ENERGIES D'INTERACTION ENTRE ADSORBAT ET ADSORBANT

Dans ce paragraphe nous allons essayer de voir si la théorie des forces de dispersion permet de prévoir, à partir de divers paramètres moléculaires qui seront précisés ultérieurement, les valeurs des énergies que nous avons déterminées expérimentalement.

Notons d'abord que le problème de la comparaison entre grandeurs théoriques et expérimentales n'est pas simple. En effet, la théorie des forces de dispersion ne fournit que la partie attractive de l'énergie d'interaction. Le plus souvent d'ailleurs, on ne conserve du développement en série multipolaire de l'énergie d'attraction que le premier terme en r^{-6} d'interaction dipôle-dipôle, où r est la distance entre atomes. Cette approximation nous paraît déjà discutable. Il y a toutefois un point beaucoup plus ennuyeux : c'est qu'il n'existe à présent aucune théorie maniable pour le calcul de l'énergie de répulsion. On tourne cette difficulté en donnant au potentiel global une forme analytique semi-empirique comprenant le terme théorique de LONDON en r^{-6} . L'un des potentiels les plus utilisés, celui de LENNARD-JONES, qui s'écrit :

$$w = - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (7.37)$$

comprend un terme répulsif en r^{-12} . On vérifie aisément qu'au minimum de ce potentiel l'énergie attractive est le double de l'énergie répulsive. Un tel potentiel étant admis, qui est déjà partiellement empirique, on se heurte à la difficulté d'en déduire les grandeurs thermodynamiques mesurables, par manque d'une théorie moléculaire suffisamment rigoureuse des phases condensées. Cependant il s'avère en définitive que tous ces inconvénients sont mineurs du fait de l'indétermination sur le terme attractif en r^{-6} qui, nous le verrons dans la suite, n'est même pas connu à un facteur 3 près. Nous pouvons donc négliger l'énergie répulsive. En tout état de cause, le rapport 2 de l'énergie attractive à l'énergie répulsive dans le cas du potentiel de LENNARD-JONES n'est pas plus justifié que l'exposant -6 du terme attractif de ce potentiel à son minimum. Quant à la valeur expérimentale de l'énergie interne, l'énergie potentielle y entre pour une part déterminante (environ 80 %) et ceci nous dispense de tout calcul statistique. Ces points étant admis, la nature exacte des grandeurs que nous allons comparer sera précisée ultérieurement.

Revenons maintenant au problème théorique essentiel qui est le calcul du coefficient du terme attractif en r^{-6} de l'énergie. Pour cela on fait appel à des formules

approchées, dont les plus connues sont celles de LONDON, de SLATER-KIRKWOOD, et de KIRKWOOD-MÜLLER. Ces formules ne donnent qu'un ordre de grandeur, des facteurs 2 étant couramment observés aussi bien entre les valeurs fournies par les diverses formules théoriques qu'entre les valeurs théoriques et expérimentales (voir par exemple l'article de mise au point de PITZER, 1959).

Nous avons essayé de voir si la formule de LONDON, ou celle de KIRKWOOD-MÜLLER pouvaient permettre de rendre compte des résultats expérimentaux. Les énergies potentielles d'attraction ϵ_L (formule de London) ou ϵ_{KM} (formule de KIRKWOOD-MÜLLER) entre deux atomes ' et '' distants de r sont données par les formules (38) et (39).

$$\epsilon_L = \frac{3}{2} \frac{I'I''}{I'+I''} \frac{\alpha' \alpha''}{r^6} = \frac{A_L}{r^6} \quad (7.38)$$

$$\epsilon_{KM} = 6 m C^2 \frac{\alpha' \alpha''}{\frac{\alpha'}{\chi'} + \frac{\alpha''}{\chi''}} \frac{1}{r^6} = \frac{A_{KM}}{r^6} \quad (7.39)$$

I , α et χ représentent respectivement le potentiel d'ionisation (l'affinité électronique dans le cas d'ions), la polarisabilité et la susceptibilité diamagnétique des atomes. Leurs valeurs sont notées dans le tableau 7.13. Pour r il convient de prendre la demi-somme des diamètres de van der Waals des atomes en interaction. Pour les adsorbats nous prendrons les diamètres qu'ils occupent dans leur phase solide. Pour les adsorbants le problème est moins simple du fait que les forces de cohésion ne sont pas des forces de van der Waals. On note toutefois que pour les adsorbants ayant le même anion le paramètre c varie assez peu contrairement au paramètre a (tableau 4.1 et WYCKOFF, 1963). Cette constance du paramètre c parallèlement à la direction où les interactions de van der Waals entre ions ont lieu, sans doute faut-il l'attribuer à une constance du diamètre de van der Waals d'un ion donné. Si ceci est vrai, la valeur minimale de a ne doit pas être sensiblement inférieure à celle a' calculée pour un empilement compact de paramètre c . Cette règle est bien vérifiée pour les adsorbants que nous avons étudiés (voir tableau 4.1). Elle le reste à 3 % près pour l'ensemble des halogénures à structure lamellaire de formule MX_2 (WYCKOFF, 1963). Les valeurs des diamètres de van der Waals des ions calculés à partir des valeurs minimales de c sont données dans le tableau 7.13.

La grandeur qui va nous servir pour la comparaison entre la théorie et l'expérience est l'énergie d'interaction d'un atome d'adsorbat avec le substrat sous-jacent, $|u_{\perp}^{(1)}|$ s'il s'agit de l'adsorbant et $|u_{\perp}^{(\infty)}|$ s'il s'agit de la phase solide de l'adsorbat.

Voyons le calcul de ces grandeurs à partir des résultats expérimentaux.

Etant donné la structure compacte de l'adsorbat solide, un atome superficiel a six premiers voisins dans le plan (111) le plus externe et trois voisins dans le plan sous-jacent. Avec la convention adoptée en adsorption physique, on a donc en première approximation :

$$u_{//}^{(\infty)} = u_{\perp}^{(\infty)} = \frac{1}{2} u^{(\infty)} \quad (7.40)$$

Pour un atome d'adsorbat au dessus de l'adsorbant on a, lorsque la compatibilité dimensionnelle est bonne,

$$u_{//}^{(1)} = u_{//}^{(\infty)} \quad (7.41)$$

d'où

$$u_{\perp}^{(1)} = u_{\perp}^{(1)} - \frac{1}{2} u^{(\infty)} \quad (7.42)$$

Tableau 7.13

Constantes utilisées pour le calcul des énergies de dispersion

Atome ou ion	Potentiel d'ionisation ou affinité électronique en eV	Polarisabilité en Å ³	Susceptibilité diamagnétique molaire en 10 ⁻⁶ cm ³ mol ⁻¹	Diamètre de van der Waals en Å
Kr	14,00 ^(a)	2,48 ^(b)	28 ^(d)	4,07 ^(e)
Xe	12,1 ^(a)	4,01 ^(b)	43 ^(d)	4,40 ^(e)
Cl ⁻	3,78 ^(a)	2,96 ^(c)	24,12 ^(d)	3,54 ^(f)
Br ⁻	3,54 ^(a)	4,16 ^(c)	34,5 ^(d)	3,74 ^(f)
I ⁻	3,29 ^(a)	6,43 ^(c)	50,6 ^(d)	4,01 ^(f)

- a) V.I. VENEDEYEV, L.V. GURVICH, V.N. KONDRAT'YEV, V.A. MEDVEDEV and Ye. L. FRANKEVICH, Bond Energies, ionization potentials and electron affinities, Edward Arnold, London, 1966.
- b) LANDOLT-BORNSTEIN, Zahlenwerte und Functionen, Springer, Berlin, 1950, vol. 1, Part 1, p. 401.
- c) J.R. TESMAN, A.H. KAHN et W. SHOCKLEY, Phys. Rev. 92, 890 (1953).
- d) LANDOLT-BORNSTEIN, Zahlenwerte und Functionen, Springer, Berlin, 1950, vol. 1, Part 1, p. 394-395.
- e) G.L. POLLACK, Rev. Mod. Phys. 36, 748 (1964).
- f) R.W.G. WYCKOFF, Crystal Structure, Wiley, New-York, 1963.

En fait ce sont plutôt les grandeurs

$$|\Delta u_{\perp}^{(\infty)}| = \frac{1}{2} (h^{(g)} - u^{(\infty)}) \approx \frac{h^{(g)}}{2} - u_{\perp}^{(\infty)} \quad (7.43)$$

et

$$|\Delta u_{\perp}^{(1)}| = (h^{(g)} - u^{(1)}) - \frac{1}{2} (h^{(g)} - u^{(\infty)}) \approx \frac{h^{(g)}}{2} - u_{\perp}^{(1)} \quad (7.44)$$

que nous allons calculer. Elles diffèrent assez peu de $|u_{\perp}^{(\infty)}|$ et de $|u_{\perp}^{(1)}|$, au maximum de 20 %. En outre, contrairement à ces dernières grandeurs, elles présentent l'avantage de varier très lentement avec la température. Cette constatation empirique s'explique par le fait qu'aux températures où nous avons travaillé les phases solides, pouvant être considérées comme des solides d'Einstein, ont des chaleurs molaires 3R voisines de celle du gaz parfait 2,5 R. En toute rigueur, il faudrait calculer l'énergie à 0 K, mais ceci n'est pas possible puisque l'on ne connaît pas les chaleurs spécifiques molaires des phases adsorbées.

Pour le calcul des valeurs théoriques de $|u_{\perp}|$ il faut faire la somme des énergies d'interaction d'un atome d'adsorbat avec chacun des atomes du substrat. On remplace souvent cette sommation par une intégration. On trouve alors (PIEROTTI et HALSEY, 1959)

$$|u_{\perp}| = \frac{\pi NA}{6R^3} \quad (7.45)$$

où R est la distance de l'atome à la surface, N le nombre d'atomes d'adsorbant par unité de volume et A l'une des constantes définies par les équations (38) et (39). Dans le cas de l'interaction d'un atome de gaz rare superficiel avec le gaz rare solide sous-jacent, PIEROTTI et HALSEY prennent $R = d \sqrt{\frac{2}{3}}$, où d est le diamètre de l'atome d'adsorbat.

Comme $N = \frac{\sqrt{2}}{d^3}$ pour un empilement compact, on a alors

$$|u_{\perp}| = \frac{\pi \sqrt{3}}{4} \frac{A}{d^6} \quad (7.46)$$

Si l'on tient compte de l'interaction de l'atome avec ses trois premiers voisins sous-jacents seulement, on trouve

$$|u_{\perp}| = 3 \frac{A}{d^6} \quad (7.47)$$

Cette dernière valeur, qui constitue à coup sûr une borne inférieure de $|u_{\perp}|$, est néanmoins $\frac{12}{\pi \sqrt{3}} \approx 2,2$ fois plus forte que celle obtenue par intégration. La raison en est que l'intégration implique une forte sous-estimation de l'énergie d'interaction de l'atome d'adsorbat avec le plan superficiel de l'adsorbant. Dès lors que l'on applique la formule (46), il ne faut donc pas considérer comme significatif le fait que la valeur de A fournie par la formule de KIRKWOOD-MÜLLER conduise au meilleur accord entre théorie et expérience, ainsi que l'ont observé PIEROTTI et HALSEY (1959) notamment. Pour notre part, nous utiliserons la formule (47) qui, bien que négligeant les voisins autres que les premiers, est cependant meilleure que la formule (46) résultant d'une intégration.

Dans le tableau 7.14 nous avons regroupé les valeurs expérimentales de $|\Delta u^{(\infty)}|$ et $|\Delta u^{(1)}|$, ainsi que les valeurs de $|\Delta u_{\perp}^{(\infty)}|$ et $|\Delta u_{\perp}^{(1)}|$ qui s'en déduisent pour divers couples adsorbat-adsorbants. Les seuls couples présentant une assez bonne compatibilité dimensionnelle sont Ar-CdCl₂, Kr-CdI₂ et Kr-CdBr₂. Pour Kr-CdCl₂ l'incompatibilité n'est pas trop mauvaise, et pour Xe-NiCl₂ et Xe-CdCl₂ nous avons vu que, malgré une mauvaise compatibilité, l'adsorbat semblait prendre néanmoins une structure assez voisine de celle du plan (111) de xénon solide, si bien que l'équation (41) sera encore assez bien vérifiée. En définitive, c'est pour le couple CH₄-NiCl₂ que l'approximation exprimée par (41) est la moins bonne.

Dans le tableau 7.15 sont portées les valeurs théoriques (sauf pour CH₄ et Ar) et expérimentales de $|u_{\perp}^{(\infty)}|$ et de $|u_{\perp}^{(1)}|$. On note tout d'abord que le rapport des valeurs théoriques fournies par les deux formules différentes peut aller jusqu'à 5, et jusqu'à 3 pour l'interaction entre corps aussi simples que les gaz rares. L'accord entre la théorie et l'expérience semble meilleur lorsqu'on utilise la formule de LONDON. Néanmoins cette formule indique que l'interaction Kr-Kr est plus forte que l'interaction Kr-Cl⁻ et Kr-Br⁻, et celle Xe-Xe plus forte que celle Xe-Cl⁻. Elle nous amènerait à conclure qu'il n'y a pas d'adsorption de krypton sur CdCl₂ et CdBr₂, ni de xénon sur CdCl₂, des résultats tout à fait inexacts. Aussi la formule de KIRKWOOD-MÜLLER, bien que quantitativement plus incorrecte, conduit cependant à des conclusions qualitativement plus raisonnables, à savoir que :

$$|u_{\perp}(\text{Kr-Kr})| < |u_{\perp}(\text{Kr-Cl}^-)| < |u_{\perp}(\text{Kr-Br}^-)| < |u_{\perp}(\text{Kr-I}^-)|$$

$$|u_{\perp}(\text{Xe-Xe})| < |u_{\perp}(\text{Xe-Cl}^-)|$$

et $|u_{\perp}(\text{Kr-Cl}^-) - u_{\perp}(\text{Kr-Kr})| > |u_{\perp}(\text{Xe-Cl}^-) - u_{\perp}(\text{Xe-Xe})|$

Tableau 7.14

Valeurs expérimentales de $|\Delta u_{\perp}^{(\infty)}|$ et de $|\Delta u_{\perp}^{(1)}|$ exprimées en cal mol⁻¹.

Adsorbant	Adsorbat	Température en Kelvin	$ \Delta u^{(\infty)} $	$ \Delta u^{(1)} $	$ \Delta u_{\perp}^{(\infty)} $	$ \Delta u_{\perp}^{(1)} $	$\frac{ \Delta u_{\perp}^{(1)} - \Delta u_{\perp}^{(\infty)} }{ \Delta u_{\perp}^{(\infty)} }$
NiCl ₂	Xe	90,30	3781	4093	1890	2203	0,17
CdCl ₂	Xe	90,4	3781	3940	1890	2050	0,08
CdCl ₂	Kr	84,28	2686	3057	1343	1714	0,28
CdBr ₂	Kr	88,26	2677	3255	1338	1917	0,43
CdI ₂	Kr	88,35	2677	3333	1338	1995	0,49
NiCl ₂	CH ₄	75,31	2346	2852	1173	1679	0,44
CdCl ₂	Ar	74,5	1892	2531	946	1585	0,67

Tableau 7.15

Valeurs théoriques et expérimentales de $|u_{\perp}^{(\infty)}|$ et $|u_{\perp}^{(1)}|$

	Formule de LONDON	Formule de KIRKWOOD-MULLER	Valeur expérimentale
Kr-Kr	983	2689	1340
Kr-CdCl ₂	747	4037	1714
Kr-CdBr ₂	853	4897	1917
Kr-CdI ₂	1014	5986	1995
Xe-Xe	1391	4182	1890
Xe-NiCl ₂	906	4950	2203

Un moyen d'éliminer partiellement l'effet des diverses approximations consiste à considérer les rapports du type

$$\frac{|u_{\perp}(\text{Kr-Cl})| - |u_{\perp}(\text{Kr-Kr})|}{|u_{\perp}(\text{Kr-Kr})|}$$

Nous voyons (tableau 7.16) que ses valeurs théoriques (formule de Kirkwood-Müller) et expérimentales ne sont égales que dans un cas sur quatre, l'accord étant alors sans doute fortuit.

Tableau 7.16

Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques (formule de KIRKWOOD-MULLER) de $\frac{|u_{\perp}^{(1)}| - |u_{\perp}^{(\infty)}|}{|u_{\perp}^{(\infty)}|}$

Couple adsorbat-adsorbant	Valeur théorique	Valeur expérimentale
Kr-CdCl ₂	0,50	0,28
Kr-CdBr ₂	0,82	0,43
Kr-CdI ₂	1,23	0,49
Xe-NiCl ₂	0,18	0,16

Du fait que les formules théoriques s'accordent aussi mal entre elles, il nous semble assez vain de rechercher les causes du désaccord avec l'expérience. En particulier cette confrontation ne permet absolument pas de savoir si les forces de dispersion suffisent à rendre compte des résultats expérimentaux. Donc la théorie des forces de dispersion ne nous apporte rien pour la compréhension de nos résultats, ni pour la prévision de résultats nouveaux.

On peut alors se demander si des formules empiriques ne seraient pas d'un plus grand intérêt. Pour le calcul de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant de nombreuses formules appelées règles de combinaison ont été utilisées (voir YOUNG et CROWELL, 1962, et SAMS, 1964). L'une des plus simples et des plus courantes s'écrit :

$$\epsilon^{(as)} = \sqrt{\epsilon^{(a)} \epsilon^{(s)}} \quad (7.48 a)$$

Elle exprime que l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant est la moyenne géométrique de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbat et adsorbant-adsorbant. $\epsilon^{(a)}$ est accessible à l'expérience, mais $\epsilon^{(s)}$ qui représente l'énergie d'interaction de dispersion entre deux atomes d'adsorbant ne l'est pas, la cohésion des halogénures étant assurée par des liaisons chimiques. On ne peut donc pas utiliser la formule (48 a) pour calculer $\epsilon^{(as)}$. Par contre, $\epsilon^{(as)}$ et $\epsilon^{(a)}$ étant connus, on peut en déduire $\epsilon^{(s)}$. En fait, c'est la grandeur

$\sqrt{|u_{\perp}^{(s)}|} \approx \sqrt{3 \epsilon^{(s)}}$ que nous allons calculer, parce qu'elle est reliée par la relation

$$|u_{\perp}^{(1)}| = \sqrt{u_{\perp}^{(\infty)} u_{\perp}^{(s)}}$$

(7.48 b)

aux grandeurs $|u_{\perp}^{(1)}|$ et $|u_{\perp}^{(\infty)}|$ dont nous avons déjà donné des valeurs approchées dans le tableau 7.14. Pour les raisons déjà invoquées nous confondrons d'ailleurs $|u_{\perp}^{(1)}|$ et $|\Delta u_{\perp}^{(1)}|$ ainsi que $|u_{\perp}^{(\infty)}|$ et $|\Delta u_{\perp}^{(\infty)}|$. Le calcul a été fait pour l'interaction du xénon, du krypton, du méthane et de l'argon avec divers halogénures. On constate (tableau 7.17) que pour les chlorures les valeurs de $\sqrt{|u_{\perp}^{(s)}|}$ ont entre elles un écart maximum de 10 %. Si à partir de cette valeur on recalcule $|u_{\perp}^{(1)}|$, on trouve un écart maximum de 6 % par rapport à la vapeur expérimentale.

Tableau 7.17

Application de la formule $\Delta u_{\perp}^{(1)} = \sqrt{|\Delta u_{\perp}^{(\infty)}| |\Delta u_{\perp}^{(s)}|}$ à la première couche adsorbée de xénon, de krypton, de méthane et d'argon sur des chlorures à structure lamellaire.

Couple adsorbat adsorbant	$ \Delta u_{\perp}^{(1)} $ expérimental en cal mol ⁻¹	$ \Delta u_{\perp}^{(\infty)} $ en cal mol ⁻¹	$\sqrt{ \Delta u_{\perp}^{(\infty)} }$	$\frac{\sqrt{ \Delta u_{\perp}^{(s)} } \cdot \Delta u_{\perp}^{(1)} }{\sqrt{ \Delta u_{\perp}^{(\infty)} }}$	Moyenne de $\sqrt{ \Delta u_{\perp}^{(s)} }$	$ \Delta u_{\perp}^{(1)} $ calculé = 48,5 $\sqrt{ \Delta u_{\perp}^{(\infty)} }$	$\frac{ \Delta u_{\perp}^{(1)} _{\text{exp}} - \Delta u_{\perp}^{(1)} _{\text{cal}}}{ \Delta u_{\perp}^{(1)} _{\text{exp}}}$
Xe-NiCl ₂	2203	1890	43,5	50,6	48,5	2110	+ 0,04
Xe-CdCl ₂	2050	1890	43,5	47,1	"	2110	- 0,03
Kr-CdCl ₂	1714	1344	36,6	46,8	"	1775	- 0,04
CH ₄ -NiCl ₂	1679	1173	34,2	49,1	"	1659	+ 0,01
Ar-CdCl ₂	1585	946	30,8	51,5	"	1494	+ 0,06
Kr-CdBr ₂	1917	1338	36,6	52,4			
Kr-CdI ₂	1995	1338	36,6	54,5			

Si la formule empirique (48) ne conduit pas à des résultats quantitatifs excellents, néanmoins elle s'avère plus satisfaisante que les formules théoriques. On peut aussi noter qu'elle permet de prévoir une conclusion qui se dégage des résultats expérimentaux.

Revenons à la formule (2.33). Dans le cas d'une compatibilité dimensionnelle parfaite des réseaux du substrat et de l'adsorbat solide nous aurons $u_{\parallel}^{(1)} = u_{\parallel}^{(\infty)}$ et $s_{\parallel}^{(1)} = s_{\parallel}^{(\infty)}$. Comme $u_{\perp}^{(\infty)} \approx u_{\parallel}^{(\infty)} \approx \frac{1}{2} u^{(\infty)}$, l'équation (2.33) s'écrit alors :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = \frac{u^{(\infty)}/2 - u_{\perp}^{(1)}}{R T} + \frac{1}{R} (s_{\perp}^{(1)} - s_{\perp}^{(\infty)})$$

(7.49 a)

Les résultats obtenus avec le krypton semblent indiquer en outre que $s_{\perp}^{(\infty)} \approx s_{\perp}^{(1)}$, d'où

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} \approx \frac{u^{(\infty)}/2 - u_{\perp}^{(1)}}{RT} = \frac{|u_{\perp}^{(1)}| - \frac{1}{2}|u^{(\infty)}|}{RT} \quad (7.49 \text{ b})$$

Cette équation montre que l'on n'aura $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} > 1$ que si $|u_{\perp}^{(1)}| > \frac{1}{2}|u^{(\infty)}|$, c'est-à-dire que si l'interaction d'un atome d'adsorbat avec l'adsorbant est plus forte que l'interaction de ce même atome avec sa phase solide lorsqu'il est isolé sur la face (111) de celui-ci. C'est dans ce cas seulement que l'on pourra observer des isothermes à marches. Il est bien connu que sur la face de clivage du graphite l'eau s'adsorbe à peine (MILLARD et al. 1955), tout simplement parce que l'énergie d'interaction entre molécules d'eau est, par suite de l'existence d'une liaison hydrogène, plus élevée que celle de l'interaction de la molécule d'eau avec le graphite. Un exemple analogue, mais ne mettant en jeu que des forces de dispersion, est celui de l'adsorption du krypton sur le sodium (PIEROTTI et HALSEY, 1959). Lorsque des marches sont observées, on peut dire que plus la différence d'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat sera forte, plus la pression relative de transition en première couche sera faible.

Une mauvaise compatibilité dimensionnelle des réseaux adsorbat-adsorbant n'invalide pas ces conclusions : d'une part on peut voir qu'avec le krypton sur les chlorures il y a une compensation approximative entre les termes entropique et énergétique ; d'autre part, lorsque les énergies d'interaction perpendiculaire et latérale sont voisines, sans doute le relief de l'adsorbant influence-t-il moins la structure de la phase adsorbée, si bien que le facteur entropique dans $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$, peut devenir voisin de l'unité.

Si l'on porte dans l'équation (49b) la valeur de $u_{\perp}^{(1)}$ donnée par (48) on obtient :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = \frac{\sqrt{|u_{\perp}^{(\infty)}|} (\sqrt{|u_{\perp}^{(s)}|} - \sqrt{|u_{\perp}^{(\infty)}|})}{RT} \quad (7.50)$$

Pour un adsorbant donné ($u_{\perp}^{(s)}$ fixé), $\sqrt{|u_{\perp}^{(\infty)}|} (\sqrt{|u_{\perp}^{(s)}|} - \sqrt{|u_{\perp}^{(\infty)}|})$ est une fonction décroissante de $|u_{\perp}^{(\infty)}|$ dès que $|u_{\perp}^{(\infty)}| > \frac{1}{4}|u_{\perp}^{(s)}|$, une condition qui est probablement presque toujours remplie. Donc, à des températures voisines, les rapports $\rho^{(1)} = p^{(\infty)} / p^{(1)}$ seront d'autant plus élevés que $|\Delta u_{\perp}^{(\infty)}|$ sera faible (tant que

$|\Delta u_{\perp}^{(\infty)}| > \frac{1}{4} |\Delta u_{\perp}^{(s)}|$). C'est bien ce que montrent nos résultats relatifs à l'adsorption des gaz rares sur les chlorures à structure lamellaire. On a :

$$\rho^{(1)}(\text{Ar}) > \rho^{(1)}(\text{Kr}) > \rho^{(1)}(\text{Xe}) \text{ résultant de } |\Delta u^{(\infty)}(\text{Ar})| < |\Delta u^{(\infty)}(\text{Kr})| < |\Delta u^{(\infty)}(\text{Xe})|.$$

On peut constater facilement (voir résultats THOMY) que la même loi s'applique à l'adsorption des gaz rares et du méthane sur le graphite.

On en conclut qu'à une température donnée, sur un même adsorbant, les rapports $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}}$ pour divers adsorbats obéissant à la loi de Trouton ($(\sigma - s^{(\infty)})$ constant) se rangeront dans l'ordre inverse des tensions de vapeur $p^{(\infty)}$. On peut dire que la présence d'un adsorbant permet de réduire l'écart entre les pressions de "condensation" de divers gaz.

7.10 - TEMPERATURE CRITIQUE DE CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE

Un certain nombre de théories approchées de thermodynamique statistique

permettent d'établir une relation entre les températures critiques tridimensionnelle T_{3c} et bidimensionnelle T_{2c} (voir par exemple HILL, 1960). Divers résultats sont donnés dans le tableau 7.18. Le modèle d'ISING dans l'approximation de BRAGG-WILLIAMS permet de comprendre le plus facilement pourquoi ce rapport est voisin de 2. On trouve en effet :

$$T_c = \frac{c \epsilon}{4 k}$$

(7.51)

où c est le nombre de sites plus proches voisins d'un site donné, ϵ l'énergie d'interaction entre deux atomes plus proches voisins et k la constante de Boltzmann. Si $c = 12$ en trois dimensions, on aura $c = 6$ en deux dimensions, d'où $\frac{T_{3c}}{T_{2c}} = 2$. Ainsi, c'est parce que l'énergie assurant la cohésion de la phase dense est deux fois plus élevée en trois dimensions qu'en deux, que la température critique, qui est la limite supérieure des températures auxquelles cette phase peut exister, est également en trois dimensions double de ce qu'elle est en deux.

Tableau 7.18

Relation entre températures critiques bidimensionnelles T_{2c} et tridimensionnelles T_{3c} pour divers modèles théoriques

Modèle		T_{3c} / T_{2c}
de van der Waals		2
Cellulaire de Lennard-Jones et Devonshire		1,89
d'Ising avec c = 12 en 3 dimensions et c = 6 en 2 dimensions *	Approximation de Bragg-Williams	2,0
	Approximation de Fowler-Guggenheim	2,22

* c est le nombre de plus proches voisins d'un site.

Toutes ces théories que nous venons de mentionner, outre qu'elles impliquent l'utilisation d'approximations parfois contestables au cours des calculs, supposent au départ que le substrat ne modifie pas les interactions latérales. On peut admettre que ceci est valable lorsque l'on a une adsorption mobile, la surface adsorbante apparaissant à l'atome d'adsorbat comme une surface très unie (Kr, Xe sur graphite par exemple), ou bien lorsque l'adsorption est localisée et qu'il y a une compatibilité parfaite entre les réseaux de l'adsorbat et de l'adsorbant. Ceci n'est pas le cas pour l'ensemble des systèmes adsorbat-adsorbant que nous avons étudiés. Notre analyse des paragraphes précédents nous a conduit à penser qu'une mauvaise compatibilité dimensionnelle entre le plan (111) de l'adsorbat solide et la surface de l'adsorbant entraîne un abaissement de l'énergie d'interaction latérale. Il paraît naturel de s'attendre à ce que l'on ait une diminution corrélative de la température critique de condensation bidimensionnelle.

Notre information sur la température critique des systèmes que nous avons étudiés est fragmentaire (tableau 7.19). En ce qui concerne le xénon $T_{3c} = 289,8$ K, d'où

Tableau 7.19

Températures critiques de condensation bidimensionnelle du krypton, du méthane et de l'argon sur divers halogénures à structure lamellaire.

Adsorbat	Adsorbant	Incompatibilité dimensionnelle $i = \frac{a-d}{d}$	Température de travail maximale en Kelvin	T_{2c} en Kelvin	T_{3c}	$\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$
Kr	NiCl ₂	- 0,130	90,20	≈ 84	209,4	0,401
	CoCl ₂	- 0,130	78,8	$> 78,08$	"	$> 0,37$
	FeCl ₂	- 0,120	78,32	$> 78,32$	"	$> 0,37$
	CdCl ₂	- 0,054	92,5	90	"	0,430
	CdBr ₂	- 0,029	91,18	$> 91,18$	"	$> 0,44$
	CdI ₂	+ 0,042	91,39	$> 91,39$	"	$> 0,44$
	PbI ₂	+ 0,118	91,62	$\gtrsim 91,62$	"	$\gtrsim 0,44$
CH ₄	NiCl ₂	- 0,17	77,75	76	190,6	0,400
Ar	NiCl ₂	- 0,085	72,59	$\ll 72,59$	150,8	$\ll 0,48$
	CdCl ₂	0,002	79,25	78	"	0,517

$T_{2c} \approx 145$ K. La limite supérieure des températures que nous pouvons atteindre étant 92 K environ, il n'était pas question pour nous d'étudier T_{2c} pour cet adsorbat.

Pour les autres adsorbats, krypton, méthane et argon, la situation était à priori plus favorable : les valeurs de T_{3c} étant respectivement de 209,4 , 190,6 et 150,8 K, celles de $T_{2c} \approx \frac{1}{2} T_{3c}$ peuvent être de l'ordre de 104,7 , 95,3 et 75,4 K. En fait nos données expérimentales (tableau 7-19) indiquent que notre étude aurait pu être plus complète. Sans doute eut-il été possible de mesurer les températures critiques de condensation bidimensionnelle du krypton sur CoCl₂ et FeCl₂, qui sont probablement peu différentes de celle observée sur NiCl₂. Néanmoins l'information partielle dont nous disposons permet des commentaires intéressants. Mais précisons d'abord la méthode utilisée pour mesurer T_{2c} .

En principe T_{2c} est la température au-delà de laquelle la tangente d'inflexion à l'isotherme d'adsorption n'est plus verticale. Mais, pour les raisons indiquées au chapitre 3, cette droite peut déjà avoir une pente finie pour $T < T_{2c}$ (voir par exemple l'adsorption de Kr sur CdI₂ et PbI₂). Aussi, prenons-nous comme valeur de T_{2c} la température pour laquelle la courbe représentant la cotangente de la tangente d'inflexion à l'isotherme en fonction de la température présente une cassure (voir figure 7.5). L'imprécision sur nos valeurs de T_{2c} , qui reste inférieure à $\pm 0,5$ K (sauf pour Kr sur NiCl₂) est surtout due au fait que l'intérêt d'une étude des points critiques ne nous est apparue qu'assez tardivement, si bien que le nombre d'isothermes déterminées au voisinage de T_{2c} est parfois insuffisant

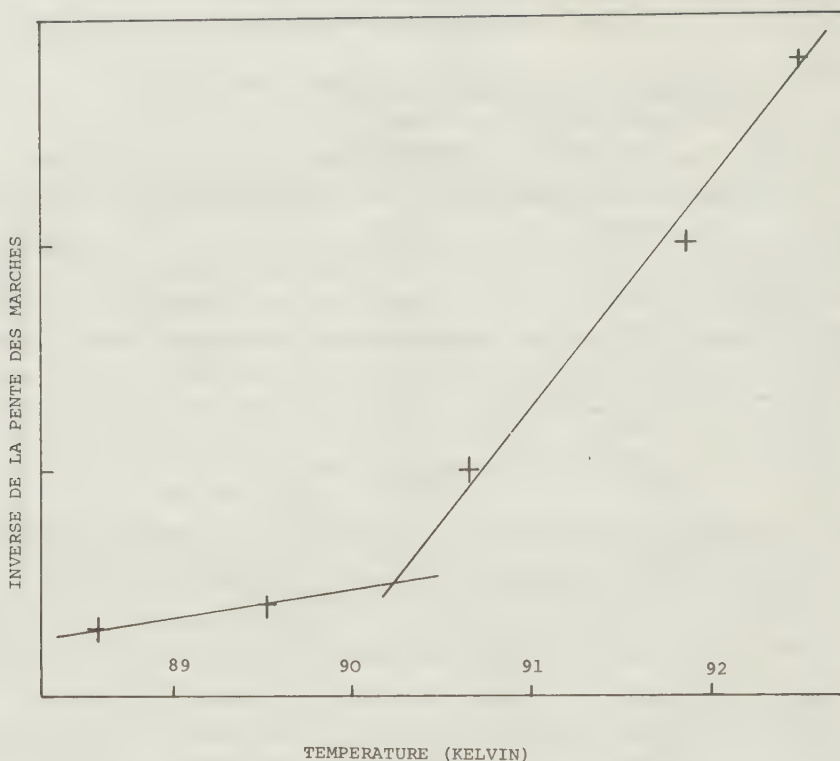


Figure 7.5 - Détermination de la température critique de condensation bidimensionnelle du krypton sur la face de clivage du chlorure de cadmium.

(notamment pour Kr sur NiCl_2).

L'examen du tableau 7.19 confirme notre idée de départ d'une corrélation entre le rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ et l'incompatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant i , $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ étant une fonction décroissante de $|i|$, maximale au voisinage de $i = 0$. Ainsi c'est pour le couple Ar- CdCl_2 , qui a la meilleure compatibilité dimensionnelle, que le rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ est maximum. Ceci suggère d'ailleurs qu'en phase adsorbée le diamètre de l'atome d'adsorbat, c'est-à-dire la distance correspondant à l'interaction optimum entre deux atomes, est sensiblement la même qu'en phase volumique.

Au contraire, lorsque la compatibilité dimensionnelle est mauvaise, $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ prend des valeurs beaucoup plus faibles, 0,40 pour Kr et CH_4 sur NiCl_2 . Le couple Kr- CdCl_2 constitue un cas intermédiaire aussi bien pour $|i|$ que pour $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$. Pour les couples Kr- CdBr_2 et Kr- CdI_2 de compatibilité bidimensionnelle bonne on ne s'étonne pas que $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ soit supérieur à 0,44. Pour Ar- NiCl_2 on s'attend aussi à trouver un rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ bien inférieur à 0,48. Plus curieux, par contre, est le fait que $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ soit, pour le couple

Tableau 7.20

Températures critiques de condensation bidimensionnelle du xénon, du krypton et du méthane sur le graphite (résultats de THOMY, 1968).

Adsorbat	T_{2c}	T_{2c}/T_{3c}
Xe	117	0,40
Kr	86	0,41
CH ₄	80	0,42

Kr-PbI₂, supérieur à ce qu'il est pour le couple Kr-CdCl₂, le premier ayant une compatibilité dimensionnelle moins bonne et une valeur plus élevée du terme entropique. Il n'est pas impossible que $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ soit une fonction dissymétrique de i , décroissant moins rapidement lorsque i est positif. Des études plus systématiques des températures critiques ont été entreprises dans notre laboratoire.

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par THOMY (1968) pour la condensation bidimensionnelle du xénon, du krypton et du méthane sur le graphite (tableau 7.20). Pour ces divers couples adsorbats-adsorbants les rapports $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$, qui vont de 0,40 à 0,42, sont donc voisins entre eux. Bien que les diamètres du krypton et du xénon soient assez différents (celui du méthane est intermédiaire), on peut imaginer une structure localisée de la couche adsorbée (figure 7.6) correspondant à des valeurs absolues des incompatibilités dimensionnelles adsorbat-adsorbant $|i|$ assez proches l'une de l'autre, et permettant l'interprétation de ce fait. Mais cette structure, qui correspond à des bonnes compatibilités dimensionnelles, n'explique pas la valeur faible du rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$. En définitive, seule une structure liquide pour la couche adsorbée paraît acceptable. D'une part, pour une telle phase les questions de comptabilité dimensionnelle n'interviennent plus, et $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ reste à peu près indépendant de l'adsorbat. D'autre part, la cohésion d'un liquide étant moindre que celle d'un solide dont les atomes sont à leur distance optimale d'interaction latérale, il paraît logique d'obtenir une valeur plus faible du rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$. L'absence d'un relief de potentiel important pour les atomes de Kr, CH₄ et Xe sur le graphite rendait a priori cette structure extrêmement plausible (voir paragraphe 5). L'observation sur les isothermes d'adsorption d'une deuxième transition impliquant une variation assez faible de la densité superficielle (inférieure à 10 %) (THOMY, 1968) et pouvant être considérée comme correspondant à la solidification du liquide, vient encore étayer l'analyse précédente. Ce dernier point est pour nous d'extrême importance. Car il prouve de façon très sûre que, sur les halogénures à structure lamellaire, la couche dense formée en cours de transition n'est pas un liquide. Si elle l'était, on devrait également observer sa solidification. Or, en aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence une telle transition.

Nous verrons dans la suite que l'accident apparaissant sur les isothermes

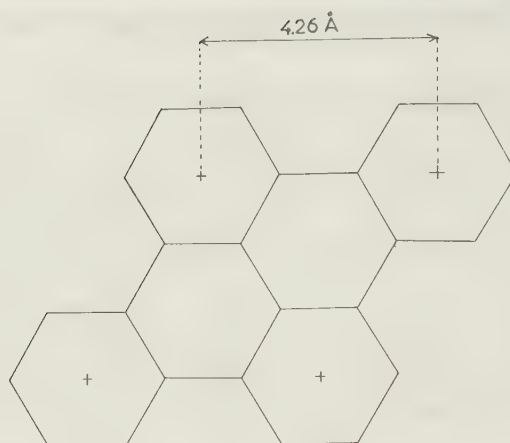


Figure 7.6 - Structure d'une couche de krypton et de xénon qui serait en coïncidence avec le plan de clivage du graphite.

Les atomes Kr et Xe se fixent au centre des hexagones marqués d'une croix.

On a ainsi pour le krypton une dilatation linéaire $\frac{4,26 - 4,07}{4,07} = 0,047$ et pour le xénon une compression linéaire $\frac{4,40 - 4,26}{4,40} = 0,031$.

d'adsorption du krypton sur l'un de nos échantillons d'iodure de plomb ne peut être considéré comme une solidification. Il se pourrait que, sur des échantillons à surface insuffisamment uniforme, l'accident par lequel se manifeste une solidification passe inaperçu. Toutefois, dans ce cas, on devrait mettre facilement en évidence le point triple par une cassure dans le diagramme $\log p^{(1)}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Or nous n'avons jamais observé rien de tel. Pour Kr sur CdCl_2 nous avons pourtant mesuré des pressions de transition jusqu'à 15 K au-dessous du point critique ($75 \text{ K} < T < 90 \text{ K}$). Pour Kr sur NiCl_2 , CoCl_2 et FeCl_2 nous n'avons pas d'isotherme entre 78 K et le point critique. Mais la phase observée entre 72 et 78 K a une entropie plus grande que celle à laquelle on s'attendrait pour une phase liquide ($\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} \approx 0,30$ alors que $\frac{s^{(l)} - s^{(s)}}{s^{(s)}} = 0,27$). L'existence d'une phase à entropie encore plus élevée entre T_{2c} et 78 K paraît donc fort improbable. Reste évidemment la possibilité que la solidification ait lieu au-dessous de 75 K (pour Kr sur CdCl_2) ou de 72 K (pour Kr sur NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2). Cependant, sur la face de clivage du graphite où l'atome de krypton est libre dans son mouvement de translation, le point triple est à 77 K (THOMY, 1968). Il serait tout à fait inexplicable que sur la face de clivage des halogénures à structure lamellaire, où le relief de potentiel gêne considérablement le déplacement latéral de ce même atome, on puisse observer un liquide à une température plus faible.

Nous qualifions de solide la phase adsorbée en première couche sur les halogénures à structure lamellaire. Il nous faut cependant préciser ce que nous entendons par solide bidimensionnel. Hormis la dimensionnalité, il y a au moins une autre propriété importante qui le distingue du solide tridimensionnel. C'est le fait que l'on observe facilement une température critique de transition gaz-solide en deux dimensions, alors qu'en trois

BRIDGMAN (1946) estime qu'une telle température n'existe pas. Au fur et à mesure que la température d'un solide croît, la concentration lacunaire y devient de plus en plus importante. Toutefois, en trois dimensions, elle reste toujours relativement faible, par exemple 3/1000 pour le krypton solide au point triple (LOSEE et SIMMONS, 1967). Des concentrations notablement plus élevées conduiraient sans doute, en trois dimensions, à l'écroulement de l'édifice cristallin. Par contre en deux dimensions, le relief de potentiel du substrat, qui reste intact, stabilise la phase adsorbée. Nous appelons cette phase "solide" parce qu'elle a une structure organisée. Bien sûr, ses molécules passent très facilement d'un site à l'autre du réseau superficiel de l'adsorbant et ceci peut lui conférer certaines propriétés de l'état liquide, au voisinage du point critique. Mais on peut difficilement envisager, pour cette phase, des degrés de liberté de translation comme ceux introduits par EYRING et al. (1963) pour l'état liquide. Ajoutons d'ailleurs que l'on n'a pas encore une théorie entièrement satisfaisante pour ce dernier état de la matière. Il est possible que l'étude des phases adsorbées sur les halogénures à structure lamellaire, dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des solides et des liquides, puisse aider à mieux comprendre la structure de ces derniers.

En confrontant nos températures critiques de condensation bidimensionnelle et celles de THOMY, nous avons, en fait, passé en revue les données les plus précises que l'on possède actuellement en ce domaine. Les autres résultats sont d'ailleurs peu nombreux. On connaît approximativement les températures critiques pour la formation des premières couches de Kr et de CH_4 sur NaBr (FISHER et Mc MILLAN, 1958), de CCl_4 , CHCl_3 et CFCl_3 sur le graphite (MACHIN et ROSS, 1962), de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et CHCl_3 sur le même adsorbant (DAVIS et PIERCE, 1966). Dans l'interprétation de leurs résultats, MACHIN et ROSS font intervenir un facteur dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'à présent : le champ électrique de l'adsorbant. Nous allons donc consacrer un bref commentaire à ce travail.

L'essentiel de l'analyse de ces auteurs est basée sur l'utilisation de l'équation de van der Waals qui prévoit, lorsque les interactions adsorbat-adsorbat ne sont pas perturbées par l'adsorbant, un rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}}$ égal à 0,5. Du fait que le rapport mesuré expérimentalement est beaucoup plus faible, MACHIN et ROSS en concluent qu'il y a, à la surface du graphite, un champ électrique induisant une répulsion entre atomes d'adsorbat et conduisant ainsi à un abaissement de la température critique de condensation bidimensionnelle. Le point faible de ce raisonnement est d'accorder un trop grand crédit à l'équation de van der Waals qui n'est satisfaisante, ni sur le plan théorique, ni sur le plan empirique (FISHER, 1964). Pour cette même raison, la méthode indirecte de mesure des températures critiques consistant à ajuster cette équation aux résultats expérimentaux n'est sans doute pas très heureuse. En tous cas, elle conduit MACHIN et ROSS à proposer des températures critiques en contradiction flagrante avec le dessin de leurs isothermes : ainsi pour CHCl_3 sur le graphite ces auteurs donnent $T_{2c} = 209\text{ K}$, alors que l'isotherme à 231,2 K est représentée avec une marche verticale. Certes, on peut mentionner le résultat de MAHAJAN et WALKER (1969) qui ont également utilisé cette méthode. A partir d'une seule isotherme à la température de la carboglace ($\approx 195\text{ K}$), ils déterminent, pour le xénon sur le graphite, une température critique de 116 K, différent de 1 K seulement de celle proposée par THOMY. Mais le résultat, pour l'instant isolé, de cette extrapolation hardie, pourrait fort bien être fortuit.

Si la méthode et la conclusion de MACHIN et ROSS ne nous paraissent pas fondées, cependant la question d'un effet possible d'un champ électrique à la surface d'un

adsorbant est pertinente, surtout lorsqu'il s'agit de composés ioniques. C'est d'ailleurs pour y répondre que nous avons étudié l'adsorption de l'argon sur le chlorure de cadmium. En obtenant, pour ce couple adsorbat-adsorbant présentant une compatibilité dimensionnelle excellente, un rapport $\frac{T_{2c}}{T_{3c}} = 0,517$, le plus élevé qui soit connu présentement, nous montrons que dans ce cas la surface ne semble pas perturber l'interaction latérale. Ce résultat suggère donc que l'effet du champ électrique superficiel est négligeable et que les forces prépondérantes dans l'interaction des gaz rares et du méthane avec les faces de clivage des halogénures à structure lamellaire sont les forces de dispersion.

SINANOGU et PITZER (1960) ont prévu théoriquement, par un calcul de perturbation jusqu'au troisième ordre, qu'une surface induirait, entre atomes adsorbés, une énergie répulsive allant de 20 à 40 % de celle d'interaction en phase gazeuse. Mc ALPIN et PIEROTTI (1964) pensent avoir établi la validité de cette prévision en analysant les températures critiques de condensation bidimensionnelle de l'argon et du krypton sur le graphite, par l'intermédiaire de la théorie des liquides d'EYRING (1958). Toutefois, là encore, intervient une théorie statistique approchée. Tant qu'il n'y aura pas de preuve empirique plus nette en faveur d'un tel effet ou de celui d'un champ électrique, il nous semble plus raisonnable de nous en tenir à l'hypothèse plus simple que l'adsorbant ne modifie les interactions latérales que par des effets d'incompatibilité dimensionnelle adsorbant-adsorbat. Elle conduit à l'interprétation la plus satisfaisante de nos résultats expérimentaux et ne semble nullement contradictoire avec ceux obtenus sur le graphite.

Avant de clore ce paragraphe, signalons la détermination récente des températures critiques de condensation bidimensionnelle du krypton, de l'argon et du néon sur le graphite par STEELE et KARL (1968). Ces auteurs mesurent la capacité calorifique des couches adsorbées pour un taux de recouvrement de 1/2 et constatent une anomalie à une température qu'ils considèrent comme étant la température critique. STEELE et KARL trouvent une valeur faible du rapport T_{2c}/T_{3c} pour le néon ($T_{2c}/T_{3c} = 0,36$) et l'expliquent par un effet du relief de la surface adsorbante sur cet atome dont le diamètre est très inférieur à celui des atomes d'argon, de krypton ou de xénon. C'est sans doute la première fois que l'influence d'un tel effet sur la température critique est invoqué.

7.11 - REMARQUES SUR LE CONCEPT DE QUASI-COUCHE

Nous avons dit au chapitre 3 que la quasi-couche pouvait être considérée comme représentant de façon approchée la couche adsorbée se formant au cours d'une condensation bidimensionnelle. Rappelons la signification de $u^{(1)}$ et de $s^{(1)}$:

$$u^{(1)} = \frac{\Gamma'' u'' - \Gamma' u'}{\Gamma'' - \Gamma'} \quad (7.52)$$

$$s^{(1)} = \frac{\Gamma'' s'' - \Gamma' s'}{\Gamma'' - \Gamma'} \quad (7.53)$$

Pour des températures très inférieures à la température critique $\frac{\Gamma'}{\Gamma''} \rightarrow 0$ et les approximations

$$u^{(1)} \approx u'' \quad (7.54)$$

$$s^{(1)} \approx s'' \quad (7.55)$$

sont justifiées. Certes l'entropie molaire d'une phase diluée croît lorsque sa concentration diminue, mais l'entropie par unité d'aire, qui intervient dans la formule (53), tend vers 0

en même temps que la concentration. On peut le voir sur la formule (7.56) donnant l'entropie d'un gaz parfait :

$$\frac{S}{V} = \frac{N}{V} \sigma(T) - \frac{N}{V} \log \frac{N}{V} \quad (7.56)$$

Par contre, lorsque l'on s'approche du point critique, les deux phases ' et '' en équilibre deviennent de plus en plus voisines et les relations (54) et (55) sont alors certainement incorrectes. Comme nous avons souvent travaillé au voisinage de T_{2c} , il semblerait donc qu'une partie importante de l'analyse que nous avons faite dans les paragraphes précédents soit contestable. Nous allons montrer qu'il y a cependant des raisons pour qu'il n'en soit rien.

Les coefficients

$$a = -h^{(g)} + \frac{\Gamma'' u'' - \Gamma' u'}{\Gamma'' - \Gamma'} \quad \text{et} \quad b = \sigma(T) - \frac{\Gamma'' s'' - \Gamma' s'}{\Gamma'' - \Gamma'}$$

contenant chacun un terme qui prend la forme indéterminée $\frac{0}{0}$ quand on s'approche de la température critique, on s'attendrait alors à les voir varier de façon importante. Ce n'est pourtant pas le cas. Ainsi pour Kr sur CdCl_2 les points du diagramme $(\log p^{(1)}, \frac{1}{T})$ s'alignent remarquablement entre T_{2c} et $(T_{2c} - 15)$ Kelvin. Dès que l'on s'écarte notablement de T_{2c} , il n'y a plus de raison a priori de voir varier rapidement les coefficients a et b et l'on s'attend à ce que la courbe $\log p^{(1)}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ puisse être représentée par une droite sur un très grand intervalle de température. a et b ne conduisent donc pas aux valeurs de $(h^{(g)} - u'')$ et de $(\sigma(T) - s'')$ aux températures moyennes de nos expériences, lorsque celles-ci sont voisines de T_{2c} , mais à celles que prennent ces grandeurs à des températures plus basses où les approximations (54) et (55) sont justifiées. Ainsi $(u^{(\infty)} - u^{(1)})$ et $(s^{(1)} - s^{(\infty)})$ caractérisent l'écart entre la couche adsorbée et la couche compacte d'adsorbat solide à des températures très inférieures à la température critique. Dans ces conditions, ces phases contiennent peu de lacunes et la situation est donc sans doute plus simple que si les relations (54) et (55) étaient vérifiées dans nos conditions expérimentales, car alors $s^{(1)}$ et $s^{(\infty)}$ par exemple, contiendraient des contributions dues à la présence des lacunes, d'autant plus importantes que l'on serait proche des températures critiques. Ces contributions pouvant être différentes pour la couche adsorbée et la couche compacte d'adsorbat solide ne s'annuleraient pas dans $(s^{(1)} - s^{(\infty)})$.

En adsorption physique une grande importance est souvent accordée à l'entropie configurationnelle. Grâce à la formule

$$s = R \left((1 + \theta) \log (1 + \theta) - \theta \log \theta \right) \quad (7.57)$$

démontrée dans l'appendice II, nous avons calculé l'entropie molaire s de configuration des lacunes dans une phase dense en fonction de leur concentration θ . On voit (tableau 7.21) qu'en tout état de cause une telle contribution ne peut rendre compte des valeurs élevées prises par $(s^{(1)} - s^{(\infty)})$ dans de nombreux cas.

Il est intéressant de se demander pourquoi les grandeurs $\frac{\Gamma'' u'' - \Gamma' u'}{\Gamma'' - \Gamma'}$ et $\frac{\Gamma'' s'' - \Gamma' s'}{\Gamma'' - \Gamma'}$ varient si peu lorsque Γ' tend vers Γ'' . Nous n'allons pas approfondir cette question. Toutefois une étude récente, que nous avons consacrée à l'application du modèle d'Ising bidimensionnel à l'adsorption physique (LARHER, 1969), nous suggère une idée qui est peut-être la clé de ce problème. Dans le modèle d'Ising appliqué à l'adsorption, une permutation des sites vides et des sites occupés permet de passer de la phase dense à la phase diluée; aussi l'entropie de configuration des lacunes dans la première et des molécules

Tableau 7.21

Entropie molaire de configuration des lacunes en fonction de leur concentration dans une phase dense (θ est le nombre de lacunes par molécule adsorbée)

θ	$s \text{ cal mol K}^{-1}$
10^{-3}	0,015
10^{-2}	0,111
10^{-1}	0,663
$2 \cdot 10^{-1}$	1,075
$5 \cdot 10^{-1}$	2,063

adsorbées dans la seconde est-elle la même, lorsqu'elle est rapportée à l'unité d'aire. Comme c'est la seule entropie dont il soit tenu compte dans ce modèle on aura $s^{(1)} = 0$. Ayant constaté que $s^{(1)}$ était, en réalité, plus voisin de $s^{(\infty)}$ que de 0, on peut en conclure que le modèle d'Ising représente les faits expérimentaux encore moins bien que la formule de SINGLETON et HALSEY. Par contre, il est tout à fait possible que la symétrie qu'il prévoit entre la phase dense et la phase diluée soit effective. Elle expliquerait qu'on ne retrouve pas dans $s^{(1)}$ l'entropie liée à la configuration des lacunes de la phase dense.

En trois dimensions on connaît une situation analogue. Entre la température critique et le point triple, la courbe représentant le logarithme de la tension de vapeur d'un liquide en fonction de $\frac{1}{T}$, est aussi très convenablement représentée par une droite (GUGGENHEIM, 1967). Comme

$$\frac{d \log p}{d \frac{1}{T}} = \frac{T \Delta h}{p \Delta v} \xrightarrow{T \rightarrow T_{3c}} \frac{0}{0} \tag{7.58 a}$$

$$\xrightarrow{T \rightarrow T_t} \frac{\Delta h}{R} \tag{7.58 b}$$

cette courbe a donc une pente constante égale à l'enthalpie de vaporisation au voisinage du point triple T_t , et cela même lorsqu'on s'approche du point critique. On peut noter en outre que EYRING (1963) a postulé dans sa théorie des liquides, une symétrie entre les lacunes du liquide et les molécules gazeuses en équilibre, qui présente une certaine analogie avec celle du modèle d'Ising. Selon TISZA (1966) une telle symétrie expliquerait la valeur infinie de la chaleur molaire à volume constant, aux points critiques liquides-gaz, une découverte expérimentale récente (BAGATSKII et al. 1962) et tout à fait inattendue.

Il y a un autre point concernant la quasi-couche qui a besoin d'être éclairci. Nous avons

$$u^{(1)} = \frac{\Gamma'' h'' - \Gamma' h'}{\Gamma'' - \Gamma'} = \frac{\Gamma'' u'' - \Gamma' u'}{\Gamma'' - \Gamma'} \tag{7.59}$$

Nous venons de voir que $u^{(1)}$ peut être considéré comme représentant u'' aux températures très inférieures à T_{2c} .

$$u^{(1)}(T) \approx u''(T'), \quad T' \ll T_{2c} \tag{7.60}$$

D'après (7.59) on a aussi

$$u^{(1)}(T) \approx h''(T'), \quad T' \ll T_{2c} \quad (7.61)$$

En outre, par définition

$$h'' = u'' + \Phi/\Gamma'' \quad (7.62)$$

Il n'y a pas de contradiction entre (60) et (61), parce que Φ/Γ'' est négligeable, par rapport à u'' aux températures très inférieures à T_{2c} . En effet, alors :

$$\frac{\Phi}{\Gamma''} < \frac{\Phi}{\Gamma'} \approx RT \ll u'' \quad (7.63)$$

Toutefois la confrontation de (60) et (61) suggère une autre question. Lors de la comparaison de la couche adsorbée à la couche compacte d'adsorbat solide, nous avons supposé que le passage de la seconde à la première impliquait une variation de densité superficielle et nous avons écrit :

$$u_{//}^{(1)} = u_{//}^{(\infty)}(\Gamma^{(1)}) = u_{//}^{(\infty)}(\Gamma^{(\infty)} + \Delta\Gamma) = \frac{1}{2} u(v_o + \Delta v) \quad (7.64)$$

où $u(v_o + \Delta v)$ est l'énergie interne de l'adsorbat solide lorsqu'il a subi une dilatation homogène Δv , telle que sa couche compacte ait une densité superficielle $\Gamma^{(1)}$. L'intérêt de l'équation (64) est qu'elle permet des calculs numériques, une fois connus les coefficients thermostatiques des gaz rares solides. Mais compte tenu de (61) pourquoi n'avoir pas écrit plutôt :

$$u_{//}^{(1)} = h_{//}^{(\infty)}(\Gamma^{(1)}) = \frac{1}{2} h(v_o + \Delta v) \quad (7.65)$$

La question vaut d'être posée du fait que les équations (64) et (65) ne sont pas équivalentes. En effet, pour une phase volumique, nous avons

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{\alpha T}{\chi} - p \approx \frac{\alpha T}{\chi} \quad (7.66)$$

et

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{\chi} (1 - \alpha T) \approx -\frac{1}{\chi} \quad (7.67)$$

si bien que ces deux dérivées partielles sont de signes opposés. L'équation (65) est donc à rejeter sur une base empirique, puisqu'elle ne permettrait pas d'expliquer une certaine compensation des termes énergétique et entropique dans la formule (2.33). Mais un raisonnement simple permet aussi de l'exclure d'emblée. Nous remarquerons que, bien qu'étant la partie la plus faible de h , $p v$ lui impose néanmoins son sens de variation. En effet :

$$\left(-\frac{\partial p v}{\partial v}\right)_T = p - \frac{1}{\chi} \approx -\frac{1}{\chi} \quad (7.68)$$

tant que p n'est pas trop élevé. Ce résultat est lié au fait expérimental que les solides sont difficilement compressibles. Une contraction ou une compression de quelques pourcents entraînent une importante variation de p . Or pour $T \ll T_{2c}$ la phase adsorbée condensée en équilibre avec une phase diluée a toujours une pression superficielle faible et l'on doit donc rejeter l'équation (65).

7.12 - CONDENSATION BIDIMENSIONNELLE DU KRYPTON ET DU XENON EN DEUXIEME ET TROISIEME COUCHE SUR DIVERS ADSORBANTS

Dans les tableaux 7.22 et 7.23 nous avons rassemblé diverses grandeurs relatives à la condensation bidimensionnelle du krypton et du xénon en 2ième et 3ième

Tableau 7.22

Contributions respectives de l'énergie et de l'entropie aux rapports $p^{(\infty)}/p^{(2)}$ et $p^{(\infty)}/p^{(3)}$ de la tension de vapeur du krypton à la pression de condensation bidimensionnelle en deuxième et troisième couches adsorbées sur divers adsorbants. Valeurs de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{|u^{(\infty)}|}$ et de $\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$

Couple adsorbat - adsorbant	N° de la couche	Température en Kelvin	$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$	Contribution énergétique à $p^{(\infty)}/p^{(n)}$	Contribution entropique à $p^{(\infty)}/p^{(n)}$	$\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{ u^{(\infty)} }$	$\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$
Kr-NiCl ₂	2	73, 15	1, 70	1, 44	1, 18	0, 023	0, 035
Kr-CoCl ₂	2	72, 61	1, 57	1, 2	1, 3	0, 011	0, 057
Kr-FeCl ₂	2	73, 21	1, 45	1, 19	1, 22	0, 011	0, 043
Kr-CdCl ₂	2	73, 69	1, 86	1, 15	1, 62	0, 008	0, 103
Kr-CdBr ₂	2	74, 17	1, 85	1, 33	1, 39	0, 018	0, 070
Kr-PbI ₂	2	72, 18	1, 32	-	-	-	-
Kr-NiCl ₂	3	73, 13	1, 15	1, 25	0, 92	0, 014	-0, 017
Kr-FeCl ₂	3	73, 18	1, 10	1, 2	1/1, 1	0, 012	-0, 021
Kr-CdBr ₂	3	73, 69	1, 14	0, 97	1, 18	-0, 002	0, 034
Kr-PbI ₂	3	72, 18	-	-	-	-	-

couches adsorbées sur des adsorbants à structure lamellaire. Il s'agit des rapports $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$ (n = 2 ou 3) et de leurs contributions énergétiques, ainsi que des valeurs de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{|u^{(\infty)}|}$ et de $\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$. Toute cette information expérimentale est tirée des tableaux 112, 113, 122, 212, 312, 313, 512, 522, 612, et 613. Lorsque $p^{(n)}$ n'a été déterminé qu'à une ou deux températures, la décomposition de $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$ en termes énergétique et entropique n'a pas été effectuée. Cependant le rapport $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$ est donné dans les tableaux 7.22 et 7.23, car nous verrons dans la suite que l'on peut l'utiliser pour d'autres calculs.

On constate que dès la deuxième couche adsorbée l'énergie et l'entropie prennent des valeurs voisines de celles observées pour la couche compacte d'adsorbat solide. Au paragraphe 2 nous avons estimé à 3 % et à 6 % les erreurs absolues maximales que l'on pouvait faire sur $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{|u^{(\infty)}|}$ et sur $\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$. Ainsi les valeurs que nous avons mesurées pour ces rapports sont de l'ordre de grandeur des erreurs dont elles sont entachées. De ce fait, la décomposition de $p^{(\infty)}/p^{(n)}$ en ses composantes énergétique et entropique n'est pas très significative et, en tous cas, l'erreur relative possible sur

Tableau 7.23

Contributions respectives de l'énergie et de l'entropie au rapport $p^{(\infty)}/p^{(2)}$ de la tension de vapeur du xénon à la pression de condensation bidimensionnelle en deuxième couche adsorbée sur divers adsorbants.

Valeurs de $\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{|u^{(\infty)}|}$ et de $\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$

Couple adsorbat-adsorbant	N° de la couche	Température en Kelvin	$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$	Contribution énergétique à $p^{(\infty)}/p^{(n)}$	Contribution entropique $p^{(\infty)}/p^{(n)}$	$\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{ u^{(\infty)} }$	$\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$
Xe-NiCl ₂	2	89,95	1,37	1,04	1,32	0,002	0,047
Xe-FeCl ₂	2	90,42	1,30	-	-	-	-
Xe-CdCl ₂	2	90,39	1,23	1,21	1,01	0,010	0,002
Xe-PbI ₂	2	90,27	1,78	-	-	-	-

$\frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{|u^{(\infty)}|}$, et sur $\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ est telle qu'une analyse quantitative de ces grandeurs est dénuée d'intérêt.

Néanmoins, dans deux cas (2ième couche de Kr sur CdCl₂ et CdBr₂) la valeur de $\frac{s^{(n)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}}$ est suffisamment élevée (0,10 et 0,07) pour que l'on puisse affirmer qu'il y a une contribution entropique effective à $p^{(\infty)}/p^{(2)}$. Ceci n'est pas étonnant : la première couche adsorbée pouvant avoir une densité différente de celle de la couche compacte d'adsorbat solide, une incompatibilité dimensionnelle entre première et deuxième couche adsorbée peut en résulter, entraînant, par exemple, une valeur positive de $(s_{//}^{(2)} - s^{(\infty)})$.

L'impossibilité pratique d'analyser les composantes énergétique et entropique de $\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$ pour $n > 2$, nous a amené à rechercher une signification approchée de cette fonction p considérée globalement.

Rappelons la formule (2.33)

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{u^{(\infty)} - u^{(n)}}{RT} + \frac{1}{R} (s^{(n)} - s^{(\infty)}) \quad (7.69)$$

Comme dans le cas $n = 1$, nous décomposons l'énergie et l'entropie en ses composantes latérale et perpendiculaire :

$$u^{(\infty)} = u_{\perp}^{(\infty)} + u_{//}^{(\infty)} \quad (7.70)$$

$$u^{(n)} = u_{\perp}^{(n)} + u_{//}^{(n)} \quad (7.71)$$

$$s^{(\infty)} = s_{\perp}^{(\infty)} + s_{//}^{(\infty)} \quad (7.72)$$

$$s^{(n)} = s_{\perp}^{(n)} + s_{//}^{(n)} \quad (7.74)$$

Nous avons constaté qu'en première couche $s_{\perp}^{(1)}$ semblait prendre une valeur assez peu différente de $s_{\perp}^{(\infty)}$. Il faut s'attendre à ce que, pour $n > 2$, l'égalité

$$s_{\perp}^{(n)} = s_{\perp}^{(\infty)} \quad (7.75)$$

soit une approximation bien meilleure que pour $n = 1$, et (69) peut donc s'écrire :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(n)}}{RT} + \frac{1}{RT} \left[u_{//}^{(\infty)} - u_{//}^{(n)} - T (s_{//}^{(\infty)} - s_{//}^{(n)}) \right] \quad (7.76)$$

Dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux relatifs à la première couche adsorbée nous avons utilisé les relations :

$$u_{//}^{(1)} = u_{//}^{(\infty)}(r_1) = \frac{1}{2} u^{(\infty)}(r_1) = \frac{1}{2} \left[u^{(\infty)}(r_1^{\circ}) + \left(\frac{\partial u^{(\infty)}}{\partial r_1} \right)_T (r_1 - r_1^{\circ}) \right] \quad (7.77)$$

$$\text{et} \quad s_{//}^{(1)} = s_{//}^{(\infty)}(r_1) = \frac{1}{2} s^{(\infty)}(r_1) = \frac{1}{2} \left[s^{(\infty)}(r_1^{\circ}) + \left(\frac{\partial s^{(\infty)}}{\partial r_1} \right)_T (r_1 - r_1^{\circ}) \right] \quad (7.78)$$

qui impliquent chacune une hypothèse :

$$u_{//}^{(1)} = u_{//}^{(\infty)}(r_1) \quad (7.79)$$

$$\text{et} \quad s_{//}^{(1)} = s_{//}^{(\infty)}(r_1) \quad (7.80)$$

et deux approximations, d'une part :

$$u_{//}^{(\infty)}(r_1) = \frac{1}{2} u^{(\infty)}(r_1) \quad (7.81)$$

$$\text{et} \quad s_{//}^{(\infty)}(r_1) = \frac{1}{2} s^{(\infty)}(r_1) \quad (7.82)$$

d'autre part :

$$u^{(\infty)}(r_1) = u^{(\infty)}(r_1^{\circ}) + \left(\frac{\partial u^{(\infty)}}{\partial r_1} \right)_T (r_1 - r_1^{\circ}) \quad (7.83)$$

$$\text{et} \quad s^{(\infty)}(r_1) = s^{(\infty)}(r_1^{\circ}) + \left(\frac{\partial s^{(\infty)}}{\partial r_1} \right)_T (r_1 - r_1^{\circ}) \quad (7.84)$$

Au paragraphe 9 nous avons justifié l'approximation (81). Par contre (82) a été introduite simplement par analogie. En fait un examen plus minutieux des calculs montre que l'on peut remplacer (81) et (82) par

$$\left(\frac{\partial u_{//}^{(\infty)}}{\partial r_1} \right)_T = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^{(\infty)}}{\partial r_1} \right)_T \quad (7.85)$$

$$\text{et} \quad \left(\frac{\partial s_{//}^{(\infty)}}{\partial r_1} \right)_T = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s^{(\infty)}}{\partial r_1} \right)_T \quad (7.86)$$

Certes (85) ne peut guère être considérée que comme une conséquence de (81), mais si l'on admet que l'on peut arrêter les développements en série au premier terme ((83) et (84))

alors (86) résulte de (85). En effet, au voisinage de $r_1 = r_1^0$, c'est-à-dire de $p = 0$, on doit avoir non seulement

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T - T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = p = 0 \quad (7.87)$$

mais encore

$$\left(\frac{\partial u_{\parallel}}{\partial r_{\parallel}}\right)_T - T \left(\frac{\partial s_{\parallel}}{\partial r_{\parallel}}\right)_T = 0 \quad (7.88)$$

et

$$\left(\frac{\partial u_{\perp}}{\partial r_{\perp}}\right)_T - T \left(\frac{\partial s_{\perp}}{\partial r_{\perp}}\right)_T = 0 \quad (7.89)$$

si l'on admet que l'énergie libre de Helmholtz f peut être décomposée en deux termes $f_{\parallel}(T, r_{\parallel})$ et $f_{\perp}(T, r_{\perp})$. Dans ces conditions on voit immédiatement que l'on aura :

$$u_{\parallel}^{(\infty)} - u_{\parallel}^{(n)} - T (s_{\parallel}^{(\infty)} - s_{\parallel}^{(n)}) = 0 \quad (7.90)$$

Dans l'équation (76), qui devient :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(n)}}{RT}, \quad (7.91)$$

il y a donc compensation parfaite entre les termes énergétique et entropique d'interaction latérale. Notons que pour le krypton en première couche une telle compensation était déjà observée, assez bonne pour l'adsorption sur les chlorures, mais partielle pour l'adsorption sur les iodures. Pour les couches suivantes ($n \geq 2$), moins influencées par l'adsorbant, la structure sera beaucoup plus voisine de celle de la couche compacte d'adsorbat solide, si bien que (90) sera alors une bien meilleure approximation.

L'équation (91) peut encore être simplifiée. Pour cela on suppose que l'énergie d'interaction de la couche superficielle avec les $(n-1)$ couches sous-jacentes est la même, que l'ensemble de ces couches soient sur d'autres couches d'adsorbat solide ou qu'elles soient au-dessus de l'adsorbant. Dans $(u_{\perp}^{(\infty)} - u_{\perp}^{(n)})$ il reste alors ce que HALSEY appelle l'excès d'énergie transmise de l'adsorbant à la couche superficielle d'adsorbat, étant entendu qu'il s'agit d'un excès par rapport à ce que serait cette énergie si l'on remplaçait l'adsorbant par d'autres couches d'adsorbat. Nous noterons cette grandeur $\Delta \epsilon^{(n)}$. (91) s'écrit alors :

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{\Delta \epsilon^{(n)}}{RT} \quad (7.92)$$

Cette équation ne diffère de l'équation de SINGLETON et de HALSEY (1955)

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{\Delta \epsilon^{(n)} - w(1 - g_n)}{RT} \quad (7.93)$$

que par l'absence au numérateur du second membre du terme $w(1 - g_n)$ rendant compte de l'effet d'incompatibilité dimensionnelle sur l'énergie d'interaction latérale w . Donc l'équation de SINGLETON et HALSEY n'est correcte que dans le cas d'une compatibilité dimensionnelle parfaite ($g_n = 1$) entre les couches adsorbées successives. Il faut noter que l'équation (92) diffère de (69) dans le sens où l'on n'a évidemment pas

$$\frac{d \log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}}{d \frac{1}{T}} = \frac{\Delta \epsilon^{(n)}}{R} \quad (7.94)$$

qui serait contradictoire avec (2.34).

Pour $n \geq 2$, $\Delta \epsilon^{(n)}$ représente une énergie d'interaction à une distance d'au moins deux diamètres moléculaires. L'énergie répulsive est alors nulle, et sans doute le premier terme du développement multipolaire de l'énergie de dispersion constitue-t-il une importante fraction de l'énergie globale. En outre l'intégration, que nous avons critiquée pour le calcul de $u^{(1)}$, devient une procédure moins mauvaise lorsque la sommation des énergies d'interaction n'inclut pas de voisins contigus (voir CROWELL, 1954). Si l'on admet que les couches successives ont la même épaisseur, on peut écrire (92) sous la forme

$$\log \frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}} = \frac{A}{n^3 RT} \quad (7.95)$$

où A est une constante à une température donnée et n le numéro de la couche adsorbée.

Il est donc possible de vérifier la loi d'interaction en r^{-6} de LONDON pour les forces de dispersion. Ceci a déjà été fait de nombreuses fois en adsorption physique. Nous signalerons en particulier les résultats de THOMY (1968), qui trouve que la loi est très bien vérifiée pour $n = 2, 3$ et 4. En fait THOMY utilise la formule de SINGLETON et HALSEY contenant le terme rendant compte de l'incompatibilité dimensionnelle, et trouve des valeurs de g_n très voisines de 1. ($g_n > 0,99$). Nous pensons que ceci confirme que c'est bien l'équation (92) qui est correcte et non que les couches adsorbées successives sont parfaitement compatibles. En effet, des résultats non publiés, relatifs à la formation de la deuxième couche de krypton sur le graphite, indiquent l'existence d'un terme entropique $\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{R}$ important. On a d'ailleurs toutes les raisons de s'y attendre, puisque THOMY pense que la première couche adsorbée, sur laquelle se forme cette deuxième couche, est plus dense que la couche compacte d'adsorbat solide.

La comparaison des équations (92) et (93) suggère une remarque intéressante. Si l'on suppose g_n indépendant de n, pour une certaine valeur de n, $\Delta \epsilon^{(n)}$, qui décroît en $1/n^3$, devient inférieur à $w(1 - g)$ et donc, d'après (93), $p^{(n)}$ supérieur à $p^{(\infty)}$, si bien que l'isotherme d'adsorption devrait couper l'axe $p = p^{(\infty)}$. SINGLETON et HALSEY (1955) pensent que c'est effectivement le cas pour leurs isothermes expérimentales. Cependant, les isothermes de THOMY (1968) et les nôtres, relatives à des adsorbants plus uniformes que celui de ces auteurs, semblent plutôt indiquer que l'isotherme d'adsorption tend asymptotiquement vers l'axe $p = p^{(\infty)}$ ainsi que le prévoit l'équation (92). Cette constatation présente un intérêt physique. En effet, l'équation de SINGLETON et HALSEY implique qu'à partir d'une certaine valeur de n les couches adsorbées deviennent métastables et interdit donc la croissance épitaxiale. Tel n'est pas le cas pour l'équation (92) et l'on peut alors considérer qu'une isotherme à marches fournit une image possible pour une telle croissance.

Pour l'ensemble de nos résultats expérimentaux, nous allons calculer $\Delta \epsilon^{(n)}$ à l'aide de l'équation (92). Les valeurs de $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$ que nous utiliserons à cette fin se trouvent dans les tableaux 7-1, 7-9, 7-22 et 7-23. Nous utiliserons en outre le résultat isolé $\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 110$ pour le couple Xe-PbI₂ à 91,55 K (voir figure 821). Les résultats des calculs sont portés dans les tableaux 7-24 et 7-25. Si l'on suppose que le potentiel des forces de dispersion est en r^{-x} on devra avoir les relations :

Tableau 7.24

Vérification de la loi d'attraction de dispersion de London en r^{-6}
à partir des pressions de transition en première et deuxième couches.

Couple adsorbat- adsorbant	N° de la couche	T Kelvin	$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$	$\Delta\epsilon^{(n)}$ cal mol ⁻¹	$\frac{\Delta\epsilon^{(1)}}{\Delta\epsilon^{(2)}}$	Loi d'interaction en r^{-x} Valeur de x
Kr-NiCl ₂	1	75,69	26,9	495	6,4	5,7
	2	73,15	1,70	77,1		
Kr-CoCl ₂	1	75,34	22,4	465,5	7,2	5,8
	2	72,61	1,57	65,1		
Kr-FeCl ₂	1	75,13	19,4	442,7	8,2	6,0
	2	73,21	1,45	54,1		
Kr-CdCl ₂	1	84,28	20,5	505,9	5,6	5,5
	2	73,69	1,86	90,9		
Kr-CdBr ₂	1	88,26	35,9	628,1	6,9	5,8
	2	74,17	1,85	90,7		
Kr-PbI ₂	1	88,33	38,7	641,7	16,1	7,0
	2	72,18	1,32	39,8		
Xe-NiCl ₂	1	90,30	10,5	422,0	7,5	5,9
	2	89,95	1,37	56,3		
Xe-FeCl ₂	1	90,33	6,5	336,0	7,1	5,8
	2	90,42	1,30	47,1		
Xe-CdCl ₂	1	90,39	6,0	322,0	8,6	6,1
	2	90,39	1,23	37,2		
Xe-PbI ₂	1	91,55	110	855,2	8,3	6,0
	2	90,27	1,78	103,4		

* Pour une loi d'interaction en r^{-6} on doit avoir : $\frac{\Delta\epsilon^{(1)}}{\Delta\epsilon^{(2)}} = 8$

Tableau 7.25

Vérification de la loi d'attraction de dispersion de London en r^{-6} à partir des pressions de transition en deuxième et troisième couches.

Couche adsorbat- adsorbant	N° de la couche	T Kelvin	$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(n)}}$	$\Delta\epsilon^{(n)}$ cal mol ⁻¹	$\frac{\Delta\epsilon^{(2)}}{\Delta\epsilon^{(3)}}$	Loi d'interaction en r^{-x} Valeur de x
Kr-NiCl ₂	2	73,15	1,70	77	3,85	6,3
	3	73,13	1,15	20		
Kr-FeCl ₂	2	73,21	1,45	54,1	3,9	6,3
	3	73,18	1,10	13,9		
Kr-CdBr ₂	2	74,17	1,85	90,7	4,7	6,8
	3	73,69	1,14	19,2		
Kr-Zn ⁽¹⁾	2	74,71	2,91	158,6	3,78	6,3
	3	74,24	1,33	42,0		
Xe-Zn ⁽¹⁾	2	91,58	2,85	190,6	3,88	6,3
	3	91,58	1,31	49,1		
Kr-graphite ⁽²⁾	2	77,3	2,60	146,8	3,75	6,3
	3	77,3	1,29	39,1		
Xe-graphite ⁽²⁾	2	109,0	2,15	165,8	3,85	6,3
	3	109,0	1,22	43,1		
CH ₄ graphite ⁽²⁾	2	77,3	2,74	154,8	3,63	6,2
	3	77,3	1,32	42,6		

* Pour une loi d'interaction en r^{-6} on doit avoir $\frac{\Delta\epsilon^{(2)}}{\Delta\epsilon^{(3)}} = 3,37$

(1) Résultats de MAURICE (thèse à paraître)

(2) Résultats de THOMY (1968)

$$\frac{\Delta\epsilon^{(1)}}{\Delta\epsilon^{(2)}} = 2^x - 3 \iff x = 3 + \frac{\log \frac{\Delta\epsilon^{(1)}}{\Delta\epsilon^{(2)}}}{\log 2}$$

(7.96)

et

$$\frac{\Delta\epsilon^{(2)}}{\Delta\epsilon^{(3)}} = \left(\frac{3}{2}\right)^x - 3 \iff x = 3 + \frac{\log \frac{\Delta\epsilon^{(2)}}{\Delta\epsilon^{(3)}}}{\log 1,5}$$

(7.97)

Grâce à ces deux formules nous avons calculé x .

Nous l'avons d'abord fait à partir de $\Delta\epsilon^{(1)}$ et de $\Delta\epsilon^{(2)}$ (tableau 7.24). Dans huit cas sur dix, on observe une valeur de l'exposant x comprise entre 5,7 et 6,1, et donc très voisine de 6. Une erreur absolue de 0,3 sur x résulte d'une erreur relative de 13 % sur $\frac{\Delta\epsilon^{(1)}}{\Delta\epsilon^{(2)}}$ et nos résultats sont donc assez imprévus, compte tenu de l'importance des approximations impliquées par l'équation (96) : le processus d'intégration conduit à une sous-estimation bien plus forte de $\Delta\epsilon^{(1)}$ que de $\Delta\epsilon^{(2)}$ (voir CROWELL, 1954) ; dans $\Delta\epsilon^{(1)}$ on a négligé les termes multipolaires d'attraction autres que ceux dipole-dipole ainsi que l'énergie de répulsion. Il semblerait donc que toutes ces erreurs se compensent assez remarquablement, au point que l'on doive chercher d'autres raisons au comportement singulier du couple Kr-PbI₂ : pour que x passe de 7 à 6 il faudrait en effet diviser par 2 le rapport $\frac{\Delta\epsilon^{(1)}}{\Delta\epsilon^{(2)}}$!

Pour déterminer l'exposant x à partir des pressions de deuxième et troisième marches nous disposons de résultats moins nombreux, et c'est pourquoi nous avons également utilisé ceux de THOMY (1968) et ceux de MAURICE (non publiés). Il est extrêmement remarquable de constater que, dans sept cas sur huit, avec des adsorbants de nature très variée, on trouve $x = 6,3$ ou $6,2$ (Tableau 7.25). On avait évidemment des raisons de s'attendre à des résultats bien meilleurs que lorsqu'on utilise $\Delta\epsilon^{(1)}$: d'une part pour $\Delta\epsilon^{(2)}$ et $\Delta\epsilon^{(3)}$ il n'y a plus d'énergie répulsive, et l'interaction dipolaire (induite) est sans doute largement prépondérante ; d'autre part pour $\Delta\epsilon^{(1)}$ une non-compensation de l'énergie et de l'entropie d'interaction latérale pouvait aussi être à l'origine de la dispersion des valeurs de x dans le tableau 7.24. Sans doute l'écart de + 0,3 de x par rapport à 6, que nous constatons, est-il dû au fait que dans l'intégration la sous-estimation de $\Delta\epsilon^{(2)}$ est plus forte que celle de $\Delta\epsilon^{(3)}$ (voir CROWELL, 1954). En tous cas, cette valeur remarquablement constante de 6,3 nous incite à entreprendre des calculs plus rigoureux, où l'on fera la sommation des énergies au lieu de l'intégration, et dont il est permis d'espérer qu'ils conduiront à une vérification précise de la loi d'interaction en r^{-6} .

La valeur de $x = 6,8$ observée pour le couple Kr-CdBr₂ suggère à nouveau un comportement singulier. Nous n'en voyons pas la raison pour l'instant, mais il faut la rechercher dans les approximations autres que celle résultant du processus d'intégration.

7.13 - DENSITES* DES DIVERSES PHASES ADSORBEES SUR LA FACE DE CLIVAGE D'HALOGENURES A STRUCTURE LAMELLAIRE

Au chapitre 4, nous avons souligné tout l'intérêt qui s'attache à l'obtention d'adsorbants à surface uniforme, c'est-à-dire formés de cristaux délimités par une seule face cristallographique. Nous avons préparé des poudres de NiCl₂, FeCl₂, CdCl₂, CdBr₂ et PbI₂ pour lesquelles nous avons estimé que l'adsorption se faisait à 95 % sur la face de clivage. Si ces adsorbants ne sont pas parfaits, cependant ils sont suffisamment uniformes pour que la comparaison des quantités adsorbées d'un même gaz en divers points d'une isotherme, ou de gaz différents en des points analogues donne une idée approximative des densités relatives des phases présentes sur la face de clivage.

Nous distinguerons sur une isotherme un certain nombre de points caracté-

* Afin de ne pas trop alourdir le langage, le mot "densité" sera souvent utilisé pour désigner la concentration molaire par unité d'aire également appelée concentration molaire superficielle.

Tableau 7.26

Densité des phases adsorbées

Adsorbat- adsorbant	$\frac{B_1 - A_1}{A_1}$	$T_{2C}-T$ en Kelvin	$\frac{2 \Delta r_1}{r_1}$	$\frac{B_1 (Xe)^*}{B_1 (Kr)}$	$\frac{B_2}{B_1}$	$\frac{2}{3} \frac{B_3}{B_2}$
Kr-NiCl ₂	0,23	12	0,32	0,82	2,2	1,03
CH ₄ -NiCl ₂	0,21	4				
Kr-FeCl ₂	0,26	8	0,34	0,85	2,10	1,05
Kr-CdCl ₂	0,11	15	0,16	0,77	2,0	
Kr-CdBr ₂		≈ 25	0,06	0,75	1,92	1,04
Kr-PbI ₂	0,22	≈ 20	0,24	0,85	2,25	
Xe-NiCl ₂	faible	≈ 40	0,14		2,15	
Xe-FeCl ₂	"	"	0,16		2,13	
Xe-CdCl ₂	"	"	0,18		2,4	
Xe-PbI ₂		"			2,04	

* Le rapport des densités molaires superficielles des couches compactes de xénon et de krypton solides est égal à 0,83.

ristiques : le point A_1 au sommet de la première marche donne la densité de la première couche formée au cours de la condensation bidimensionnelle. Assez souvent la quantité adsorbée continue à croître rapidement au-delà de A_1 , jusqu'au point B_1 marquant le début d'une partie quasi-linéaire de l'isotherme ; B_1 est couramment appelé le "point B". Les points analogues pour la formation des couches suivantes seront notés A_2 et B_2 , A_3 et B_3 . Les quantités qui y sont adsorbées seront désignées par les mêmes lettres.

Les données qui nous ont paru les plus intéressantes sont consignées dans le tableau (7.26). Elles sont fragmentaires, et en outre un examen des isothermes permet de voir qu'elles sont parfois fort imprécises. Enfin, il convient d'être prudent lorsqu'on discute de la valeur d'un paramètre qui n'a été déterminé qu'une seule fois. Malgré tout, cette information suscite un certain nombre de commentaires intéressants.

Le premier concerne la valeur du rapport $\frac{B_1 - A_1}{A_1}$. Pour le xénon (figures 125, 324, 524) on constate que les points A_1 et B_1 sont très voisins l'un de l'autre, ce qui signifie que la densité de la couche adsorbée formée en cours de transition varie lentement lorsque la pression croît. Pour le krypton sur NiCl₂, FeCl₂ et PbI₂, ainsi que pour le méthane sur

NiCl_2 (figures 125, 324, 814 et 133) on constate, au contraire, une importante variation de la densité de la phase adsorbée entre A_1 et B_1 , puisque supérieure à 20 %. Pour le krypton sur CdCl_2 (figure 524) on a une situation intermédiaire ($\frac{B_1 - A_1}{A_1} = 0,11$). La première explication que l'on peut donner de ce fait est que l'adsorption entre A_1 et B_1 correspond au comblement des lacunes de la couche formée au cours de la condensation bidimensionnelle. Leur concentration est évidemment beaucoup plus faible pour le xénon que pour le krypton, puisque l'on a travaillé, dans le premier cas, à une température T beaucoup plus éloignée de la température critique T_{2c} .

Si cet effet intervenait seul, $\frac{B_1 - A_1}{A_1}$ devrait être une fonction croissante de $T_{2c} - T$. Or les résultats obtenus avec le krypton et le méthane montrent qu'il n'en est rien. Ils suggèrent par contre que l'accroissement de densité observé entre A_1 et B_1 serait d'autant plus important que l'on part d'une couche de densité plus faible en A_1 . On observe, en effet, une certaine corrélation entre $\frac{B_1 - A_1}{A_1}$ et $2 \frac{\Delta r_1}{r_1^0}$ qui représente l'écart relatif de la densité A_1 de la couche formée en cours de transition à celle n_0 de la couche compacte d'adsorbat solide, que nous avons estimée, à partir des valeurs de l'entropie, dans les paragraphes 4, 6 et 7. Ainsi $\frac{B_1 - A_1}{A_1}$ est plus faible pour le couple $\text{Kr}-\text{CdCl}_2$ que pour les couples $\text{Kr}-\text{NiCl}_2$, $\text{Kr}-\text{FeCl}_2$ et $\text{Kr}-\text{PbI}_2$.

On serait alors tenté de conclure que pour le couple $\text{Kr}-\text{CdCl}_2$ seul le premier effet intervient, puisque en A_1 le krypton a une densité relative $\frac{n_0}{A_1}$ voisine de celle du xénon sur les chlorures^{*)}. Cependant la compression entre A_1 et B_1 n'est pas forcément une fonction seulement de $2 \frac{\Delta r_1}{r_1^0}$, mais peut dépendre aussi des valeurs relatives des énergies d'interaction adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant. L'attraction du krypton par les chlorures est relativement plus forte que celle du xénon, et l'on conçoit donc que, partant de couches de densités relatives égales en A_1 , on observe une compression dans le premier cas seulement. L'examen de la colonne 5 du tableau 7-26, où est porté le rapport $\frac{B_1(\text{Xe})}{B_1(\text{Kr})}$, semble corroborer cette dernière hypothèse. On constate, en effet, que sur CdCl_2 $\frac{B_1(\text{Xe})}{B_1(\text{Kr})}$ est nettement inférieur à $\frac{n_0(\text{Xe})}{n_0(\text{Kr})}$, de même d'ailleurs que sur CdBr_2 . Dans tous les autres cas, bien que la couche de krypton formée au cours de la condensation bidimensionnelle ait une densité relative (par rapport à la couche compacte d'adsorbat solide) bien plus faible que celle de xénon, cependant, en B_1 , par suite de sa compression après la fin de la transition, sa densité devient voisine de celle de la couche de xénon.

En définitive, il semblerait donc qu'en B_1 la densité de la couche adsorbée dépende beaucoup moins qu'en A_1 de la compatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant.

^{*)} Nous avons tiré cette conclusion du fait que $\frac{\Delta r_1}{r_1^0}$ est le même pour les deux couples adsorbat-adsorbant. Mais elle est confirmée par l'évaluation du rapport $A_1(\text{Kr})/A_1(\text{Xe})$ à partir des isothermes de la figure 125. La concordance entre ces résultats, que l'on retrouve à un degré moindre sur NiCl_2 et FeCl_2 , apporte une plus grande crédibilité à notre estimation des densités des couches adsorbées à partir des entropies.

Le fait que $\frac{B_1(\text{Xe})}{B_1(\text{Kr})}$ soit toujours inférieur ou à peu près égal à $\frac{n_o(\text{Xe})}{n_o(\text{Kr})}$ suggère qu'en B_1 le rapport de l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbat à l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant influe au moins autant sur sa valeur. Pour l'argon relativement plus attiré que le krypton, il faut donc s'attendre à un rapport $\frac{B_1(\text{Ar})}{B_1(\text{Kr})}$ supérieur à $\frac{n_o(\text{Ar})}{n_o(\text{Kr})}$. C'est effectivement ce qui est observé sur NiCl_2 (figure 141) où l'on a :

$$\frac{B_1(\text{Ar})}{B_1(\text{Kr})} = 1,21 > \frac{n_o(\text{Ar})}{n_o(\text{Kr})} = 1,12.$$

Quelle est la valeur de la quantité adsorbée en B_1 ? Pour Kr sur CdCl_2 et CdBr_2 , où la compatibilité dimensionnelle est la meilleure, elle est sans doute voisine de n_o . Pour Kr ou Xe sur les autres chlorures elle serait alors inférieure à n_o d'environ 10 %. Donc pour Ar sur NiCl_2 elle serait à nouveau proche de n_o . Nous traiterons ultérieurement le cas de PbI_2 . Si le rapport de l'énergie d'interaction perpendiculaire à l'énergie d'interaction latérale devenait encore plus important, on devrait observer une valeur de B_1 supérieure à n_o . C'est ce que trouve THOMY (1968) pour l'adsorption de Kr, Xe et CH_4 sur le graphite, qui attire ces atomes beaucoup plus fortement que ne le font les halogénures à structure lamellaire.

En résumé, on peut donc dire que la valeur de B_1 dépend de deux facteurs : le rapport des forces d'interaction latérale aux forces d'interaction perpendiculaire et la compatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant. Le deuxième facteur influe moins sur B_1 que sur A_1 , et il paraît probable que B_1 ne diffèrera jamais beaucoup de n_o , ce qui justifie la méthode du point B utilisée pour la mesure des surfaces spécifiques des adsorbants.

Notons que notre discussion aurait pu être beaucoup plus précise si nous avions disposé de données relatives à des températures réduites égales.

Pour les deuxième et troisième couches nous discuterons seulement les valeurs de B_2 et de B_3 . Nous avons déjà dit que la deuxième couche adsorbée, moins soumise à l'influence de l'adsorbant, devrait avoir une densité plus proche que la première de celle de la couche compacte d'adsorbat solide. On doit donc s'attendre à ce que le rapport $\frac{B_2}{B_1}$ soit supérieur ou égal à 2. Compte-tenu de ce que nous avons dit préalablement les résultats du tableau 7.26 sont satisfaisants à deux exceptions près : les couples Kr- PbI_2 et Xe- CdCl_2 , où ce rapport paraît beaucoup trop élevé.

Dans le cas de PbI_2 , du fait d'une bonne compatibilité dimensionnelle avec le xénon, on s'attend à une valeur de $\frac{B_1}{n_o}(\text{Xe})$ proche de 1. La valeur de $\frac{B_2}{B_1}(\text{Xe})$ voisine de 2, paraît confirmer cette prévision. Comme $\frac{B_1(\text{Xe})}{B_1(\text{Kr})}$ est peu différent de $\frac{n_o(\text{Xe})}{n_o(\text{Kr})}$, il semblerait donc qu'en B_1 on ait également une couche de krypton de densité voisine de celle de la couche compacte d'adsorbat solide. La variation de densité superficielle de 22 %, observée entre A_1 et B_1 correspond à peu près au passage d'une couche en coïncidence parfaite avec le réseau de PbI_2 à une couche compacte d'adsorbat solide. Cet ensemble de données paraît donc admettre une interprétation simple. Mais comment expliquer alors que $\frac{B_2}{B_1}(\text{Kr})$ ait une valeur de 2,25 tellement supérieure à 2 ? Il convient de noter que l'on a une seule mesure de $\frac{B_2}{B_1}(\text{Kr})$. Rappelons aussi que nous avons trouvé pour le couple Kr- PbI_2 une valeur excessive de $\frac{\Delta\epsilon(1)}{\Delta\epsilon(2)}$, (16 au lieu de la

valeur moyenne 8). Avant de proposer une interprétation à ce comportement doublement singulier, sans doute convient-il d'en faire une étude plus exhaustive. La valeur

$\frac{B_2}{B_1}$ (Xe) = 2,4 pour CdCl₂ reste également énigmatique.

Pour quelques couples adsorbat-adsorbant on a pu avoir une valeur approximative de $\frac{B_3}{B_2}$. Elle est toujours légèrement supérieure à 3/2, comme on devait s'y attendre.

7.14 - DEDOUBLEMENT DES MARCHES

Nous avons observé dans deux cas un dédoublement des marches : de la première pour le krypton sur PbI₂ et de la seconde pour le krypton et le xénon sur NiCl₂.

Examinons tout d'abord le cas du couple Kr-PbI₂ (figure 811). Ayant observé ce dédoublement sur un échantillon de produit commercial simplement broyé, nous l'avons ensuite recherché, mais en vain, sur une poudre préparée par précipitation en solution aqueuse. Il semblerait donc que ce phénomène caractérise un échantillon donné et que l'on doive rejeter l'hypothèse d'un changement de phase polymorphique sur la face de clivage. D'ailleurs, le rapport des pressions des deux sous-marches $\frac{p^{(1)'}}{p^{(1)}}$ de l'ordre de 1,20 (tableau 7.27) correspond à une différence d'énergie de 4,576 x 80 x log₁₀ 1,2 = 32 cal mol⁻¹, qui paraît bien faible pour justifier une telle interprétation.

Tableau 7.27

Rapport $P^{(1)'}/P^{(1)}$ des pressions observées pour les deux transitions du krypton en première couche sur l'iodure de plomb

T Kelvin	85,95	87,21	88,72	89,28
$P^{(1)'}/P^{(1)}$	1,20	1,20	1,20	1,18

Il se pourrait évidemment que ce rapport résulte de la compensation de termes énergétique et entropique jouant en sens opposés. La valeur de $\frac{P^{(1)'}}{P^{(1)}}$ est trop voisine de 1, et le domaine de température étudié trop restreint pour que l'on puisse l'analyser en ses composantes. Mais, s'il y avait un terme énergétique important, on devrait cependant mettre en évidence une variation de $\frac{P^{(1)'}}{P^{(1)}}$ avec T, ce qui n'est nullement le cas (tableau 7.27).

Une seconde possibilité d'interprétation est que la poudre adsorbante soit constituée de deux classes de cristaux ayant des tailles très différentes, sur lesquelles se formeraient des phases de potentiels chimiques distincts. Pour le noir de carbone P 33 graphité, dont les dimensions des grains sont connues, nous avons ainsi pu expliquer, par des calculs très approchés, utilisant une formule de Kelvin bidimensionnelle, l'inclinaison de la deuxième marche de l'isotherme du krypton sur ce substrat. Dans le cas présent, il faudrait qu'existent une fraction de particules de dimensions de l'ordre de 50 Å, ou que sur nombre de grains des gradins délimitent des domaines d'une telle dimension. Mais on voit mal pourquoi il y aurait une taille privilégiée de l'ordre de 50 Å.

Un effet de dimension de phase pourrait, par contre, être à l'origine de la variation de pression de l'ordre de 5 % entre le haut et le bas de la première marche du krypton sur le produit préparé par précipitation en solution aqueuse. Certes les facettes des paillettes de PbI_2 ont des dimensions importantes, de l'ordre du millimètre, mais elles peuvent présenter de nombreux gradins délimitant des microdomaines. Un état de surface variable par suite d'impuretés ou d'imperfections permet aussi d'expliquer cette inclinaison, qui correspond à une variation d'énergie libre de 9 calories seulement.

Une autre interprétation possible pour le dédoublement de la première marche sur l'échantillon commercial est qu'il y aurait dans la poudre deux variétés cristallines différentes de PbI_2 . On sait en effet que selon qu'il est préparé par précipitation en solution aqueuse ou par sublimation, on peut obtenir des cristaux avec la succession de plans d'ions iodes ABAB ou ABC (WELLS, 1950). Toutefois une différence dans la disposition du troisième plan d'iode à partir de la surface peut difficilement expliquer un écart de 32 cal mol^{-1} dans l'énergie de la couche adsorbée. En fait le problème reste entier et les interprétations que nous avons proposées doivent plutôt être considérées comme des hypothèses de travail pour une étude expérimentale plus complète, utilisant l'iodure de plomb comme adsorbant, d'autant plus intéressante que nous avons déjà noté un comportement singulier pour la condensation du krypton en deuxième couche sur ce substrat (voir paragraphe 12 et 13).

Dans le cas de NiCl_2 le dédoublement de la deuxième marche est encore beaucoup moins marqué que dans celui de PbI_2 . Examinons d'abord le cas le plus net, celui du krypton (figure 115). Ici on peut difficilement admettre qu'une différence dans l'état de la surface en soit la cause, car alors on devrait constater un effet plus marqué en première marche, ce qui ne semble pas être le cas. L'écart entre les pressions des deux sous-marches est seulement de l'ordre de 1,5 %, correspondant à une différence d'énergie libre de l'ordre de 2 cal mol^{-1} . L'intervalle de température étudié est beaucoup trop restreint pour que l'on puisse espérer en dégager les contributions énergétique et entropique. Etant donné que le rapport des pressions des deux sous-marches est très voisin de 1, ceci sera en tout état de cause difficile, d'autant plus que la température critique pour la deuxième transition semblerait se situer vers 74 Kelvin ! En tous cas l'information dont nous disposons est trop fragmentaire pour nous permettre d'avancer une interprétation. Il semble bien toutefois qu'il s'agisse d'un phénomène réel. La courbe 2' de la figure (115) concerne une fraction de l'échantillon sur lequel ont été mesurées les courbes 1, 2 et 3. Il y aurait lieu, bien sûr, de rechercher cet accident sur un nouvel échantillon. Pour les isothermes du xénon, il semblerait que l'on retrouve ce phénomène, mais les résultats sont moins nets. On peut noter enfin que DAVIS et PIERCE (1966) ont observé un comportement similaire pour CHCl_3 sur un noir graphité, plus marqué que dans notre cas. Les auteurs n'en proposent aucune explication.

CHAPITRE 8

IMPORTANCE DES ISOTHERMES A MARCHES EN ADSORPTION PHYSIQUE

En adsorption physique sur les surfaces solides, les isothermes à marches continuent à être considérées comme un phénomène marginal. A telle enseigne que le dernier ouvrage important consacré à l'interface solide-gaz, celui de FLOOD (1967), n'en parle même pas. La rareté des travaux qui leurs sont consacrés en est une seconde preuve. A nous, au contraire, l'étude de ces isothermes, c'est-à-dire des transitions du premier ordre en phase adsorbée, apparaît comme le chapitre le plus important de l'adsorption physique, du moins si l'on envisage l'aspect fondamental de la recherche. Notre attitude se justifie par diverses raisons que nous allons développer dans la suite.

La plus importante, et qui entraîne toutes les autres, est que le problème se confond avec celui de l'adsorption sur les surfaces uniformes. En conséquence, l'information que l'on détermine a une valeur intrinsèque, puisqu'elle concerne l'adsorption sur une face cristallographique bien définie : à condition que cette face soit propre et parfaite, son mode de préparation importe peu, alors que les propriétés d'adsorbants d'intérêt technologique, tel que le gel de silice ou le charbon activé par exemple, dépendent, partiellement du moins, de leur histoire. En outre l'interprétation des données au plan moléculaire doit se trouver simplifiée, puisqu'est déjà connue la structure de la surface sous-jacente à la phase adsorbée. En fait, il nous a semblé que l'analyse des isothermes à marches conduisait naturellement à une révision importante des méthodes habituelles d'interprétation des résultats en adsorption physique.

Avec ce type d'isothermes on se trouve confronté d'emblée avec un problème d'interprétation de transitions de phases. Or, on sait que jusqu'à présent la mécanique statistique n'a pas su donner de solution rigoureuse à ce problème, sauf dans un cas particulier, celui du modèle d'Ising bidimensionnel qui peut être adapté à l'adsorption physique. Mais nous avons montré (LARHER, 1969 et chapitre 7-11) que cette théorie, qui met en jeu des techniques mathématiques difficiles, repose sur des hypothèses trop rudimentaires pour permettre l'interprétation des résultats expérimentaux. Les théories approchées sont encore plus contestables (LARHER, 1969). En outre, on ne possède pas de théorie vraiment fondamentale des phases denses.

Devant cette conjoncture nous avons été amené à pousser le plus loin possible l'analyse par la thermodynamique classique sans pour autant exclure l'idée d'une description à l'échelle moléculaire. En fait, le concept de quasi-couche, qui nous a été suggéré par la forme des isothermes à marches, a un double aspect : classique d'abord en ce sens qu'il est rigoureusement défini dans le cadre de la thermodynamique macroscopique ; moléculaire dans la mesure où il constitue une représentation approchée d'une couche monomolé-

culaire. Le potentiel chimique de la quasi-couche est décomposé en ses composantes énergétique et entropique, et une première tentative d'interprétation de ces grandeurs est faite qui reste pour l'instant très qualitative. Il paraît des plus probables qu'à ce dernier stade interviendront des perfectionnements ultérieurs faisant un usage plus important de la mécanique statistique, mais il nous semble que les grandes lignes de notre méthode d'analyse des isothermes d'adsorption devrait avoir une portée plus générale.

Elle diffère notablement de celle qui a prévalu jusqu'à présent, et que nous avons déjà esquissée au chapitre 1-7. D'une façon quelque peu schématique, on peut dire que cette dernière a le plus souvent consisté à rechercher l'équation qui représente le mieux les isothermes expérimentales. A l'extrême limite, certains auteurs ont cherché l'équation "unique" des isothermes d'adsorption. Cette procédure semblait bien marcher du fait que les isothermes sur les surfaces hétérogènes ont des formes relativement simples, étant des sommes d'isothermes sur un grand nombre de petites surfaces différentes. Paradoxalement, ces équations, pourtant prévues pour les surfaces uniformes, ne permettent pas, dans ce cas, de représenter la réalité empirique, les isothermes ayant alors des formes bien plus complexes, mais aussi plus suggestives. Si la recherche d'une équation pour représenter les résultats peut avoir une utilité pratique, il nous semble par contre que dans le cadre de la recherche fondamentale elle soit totalement dénuée d'intérêt.

Il nous faut ajouter cependant que depuis HILL (1949) notamment on a fait un usage de plus en plus fréquent de la thermodynamique. Toutefois, on s'est le plus souvent contenté de mesurer la chaleur isostérique dont la signification n'est pas simple. En outre, l'analyse de l'entropie différentielle, à laquelle elle conduit, a été faite de façon quelque peu schématique : grosso modo, on a surtout considéré les degrés de liberté pour lesquels on savait calculer l'entropie théoriquement, la réalité étant de toutes façons trop complexe pour que l'on puisse espérer connaître ceux qui sont effectivement importants.

En résumé, nous dirons que l'étude de l'adsorption sur les surfaces uniformes nous a fait prendre conscience de ce que la théorie de l'adsorption s'était fixée des prétentions excessives, et nous a amené à élaborer une méthode d'analyse beaucoup plus classique, et qui, dans son esprit, prolonge directement la théorie gibbsienne de l'équilibre des phases.

Un point essentiel dans l'argumentation qui précède est que l'étude des isothermes à marches se confond avec celle de l'adsorption sur les surfaces uniformes. Or, de toute évidence, ceci ne peut être considéré comme une conséquence de notre travail. C'est seulement l'analyse de l'ensemble des travaux consacrés aux isothermes à marches qui rend cette affirmation plausible. Nous avons déjà amorcé au chapitre 3 une étude bibliographique du problème, qui avait essentiellement pour but de justifier le choix des adsorbants. Nous allons maintenant en faire un tour plus complet, afin d'y mieux situer la place de notre travail, d'en esquisser, dans la mesure du possible, les perspectives d'avenir, et enfin de dégager ses rapports avec des domaines limitrophes de la physico-chimie.

Parmi les études consacrées aux isothermes à marches on peut distinguer deux classes : celles qui comportent la détermination d'un réseau d'isothermes en fonction de la température, et celles où l'on n'a mesuré qu'une ou deux isothermes. Seules les premières se prêtent à une analyse thermodynamique. Elles ont de ce fait une importance beaucoup plus grande. Toutefois les secondes peuvent aider à mieux préciser ce que pourrait être le développement futur de ce domaine de recherches.

Dans la première catégorie, le nombre des travaux est extrêmement restreint. En dehors de celui que nous venons d'exposer et de celui de THOMY (1968) dont nous avons parlé à plusieurs reprises, nous ne connaissons que celui de FISHER et Mc MILLAN (1958) relatif à l'adsorption du krypton et du méthane sur la face de clivage du bromure de sodium.

En effet nous n'examinerons pas celui de MACHIN et ROSS (1962), ni celui de DAVIS et PIERCE (1966) qui sont beaucoup moins intéressants, les auteurs n'ayant, en aucun cas, déterminé plus de deux isothermes au-dessous de la température critique de transition. De même nous ne ferons que citer PRENZLOW et HALSEY (1957), qui n'ont mesuré les isothermes d'argon ou de xénon en fonction de la température que dans la région de la deuxième couche, bien moins intéressante que celle de la première.

La valeur des données contenues dans les trois études exhaustives que nous venons de citer n'est pas tout à fait équivalente. THOMY a expérimenté dans un domaine de température plus étendu que FISHER et Mc MILLAN et nous-mêmes. Un point faible de notre travail est qu'il ne permet pas une étude comparative des isothermes d'adsorption du krypton et du xénon à des températures réduites T/T_{2c} voisines. L'un de nos objectifs pour l'avenir devra être de construire un cryostat permettant de pallier cette lacune. Un deuxième critère de valeur est l'uniformité des surfaces. Le graphite exfolié de DUVAL et THOMY (1964) est sans doute le meilleur adsorbant obtenu à ce jour. Cependant les halogénures (NiCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2) que nous avons préparés par sublimation ont aussi des surfaces très uniformes. Le bromure de sodium de FISHER et Mc MILLAN, préparé par une méthode qualifiée par les auteurs de "métamorphose incantatoire", est beaucoup moins uniforme, mais nous avons signalé que, dans ce cas, la sublimation donne de bien meilleurs résultats.

Nous allons discuter ces travaux, non pas dans l'ordre historique, mais dans celui de la complexité croissante de la surface étudiée.

La surface la plus simple est celle des plans de clivage du graphite, sur laquelle aucun relief important ne s'oppose au mouvement latéral des molécules adsorbées. On se trouve donc dans les conditions idéales pour obtenir en deux dimensions le diagramme de Clapeyron classique observé en trois dimensions pour les substances pures. En fait, il y a deux complications, l'une technique et mineure (les isothermes sont représentées dans des systèmes de coordonnées différents), l'autre plus essentielle (le système bidimensionnel ne le reste pas puisque l'adsorption ne s'arrête pas à la première couche). Toutefois la deuxième couche commence à se former à une pression suffisamment élevée, pour qu'en première les résultats présentent l'aspect attendu. On peut noter que THOMY observe très facilement la solidification du fluide au-dessus de la température critique, ce qui suggère que l'on a des pressions superficielles élevées. Le graphite attirant très fortement les atomes d'adsorbat leur impose une importante compression latérale en première couche.

Nous avons déjà noté, au chapitre 3, une grande analogie entre la face de clivage du graphite et celle des halogénures à structure lamellaire. Il nous est apparu, au cours de l'interprétation de nos résultats, que la différence la plus importante entre elles provenait de ce que les ions halogènes sont beaucoup plus gros que les atomes de carbone, si bien que la surface des seconds se présente comme hétérogène à l'échelle moléculaire vis à vis des atomes de gaz rares. De ce fait il ne se forme plus de phase liquide. Les isothermes paraissent plus simples, mais en réalité elles correspondent à une situation physique plus originale, puisque n'existant pas en trois dimensions. On a un nouveau type de phase, un solide bidimensionnel organisé, dont la structure influencée et stabilisée par le relief du substrat peut présenter un grand nombre de lacunes. Il faut noter que la différence dans la forme des isothermes n'est peut-être pas entièrement liée à une question de relief de la surface. La plus grande compacité du plan de clivage du graphite entraîne aussi une énergie d'interaction plus forte avec l'adsorbat. Si l'on avait une énergie d'interaction du même ordre de grandeur dans le cas des halogénures à structure lamellaire, il est possible

que l'on puisse comprimer suffisamment la première couche adsorbée et observer une transition polymorphique. Il ressort en effet de l'analyse de nos résultats qu'après la compatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant, le rapport de l'énergie d'interaction perpendiculaire à l'énergie d'interaction latérale constitue le facteur le plus important dont dépende la structure de la couche adsorbée.

Avec la face (001) du bromure de sodium, une nouvelle étape est franchie vers une plus grande complexité. Il s'agit toujours d'une face de clivage, mais sa formation implique la rupture de liaisons chimiques, si bien que de plus grandes précautions devront être prises pour éviter la contamination chimique. L'anisotropie de NaBr est moindre que celle des halogénures à structure lamellaire, et de ce fait on pourrait penser qu'il soit plus difficile d'obtenir des cristaux limités de façon prédominante par la face (001). Toutefois, ici apparaît un avantage sur les halogénures à structure lamellaire et le graphite : c'est qu'il y a trois directions équivalentes de clivage, ce qui permet d'obtenir des cristaux limités uniquement par cette face. Vis à vis des gaz rares cette surface se présente encore de façon plus complexe, puisqu'au relief vient s'ajouter une hétérogénéité chimique : on a deux ions superficiels distincts et leur arrangement cristallographique n'a plus la symétrie du plan compact des gaz rares solides. On obtient cependant une condensation bidimensionnelle. FISHER et Mc MILLAN avaient choisi le système krypton-bromure de sodium parce que placés au-dessus des ions sodium les atomes de krypton se trouveraient à leur distance optimale d'interaction. Toutefois, on a observé des transitions pour divers adsorbats sur la face (001) de nombreux halogénures alcalins: C_2H_6 sur NaCl (ROSS et BOYD, 1947, CLARK et ROSS, 1953, ROSS et WINCKLER, 1954), Xe, CH_4 , C_2H_6 et B_2H_6 sur NaCl (ROSS et CLARK, 1954), Kr et O_2 sur NaF et LiF (YU YAO, 1965), Kr sur NaCl, RbCl et KCl (TAKAISHI et SAITO, 1967), H_2O sur NaF (YU YAO, 1968). Ceci montre donc qu'une mauvaise compatibilité dimensionnelle adsorbat-adsorbant n'empêche pas la condensation bidimensionnelle.

Jusqu'à présent nous avons envisagé le problème des transitions dans les couches adsorbées sur des faces de clivage seulement. Pour clore la bibliographie relative à cette classe de surface, citons encore les isothermes d'adsorption de Ar sur CaF_2 (EDELHOCH et TAYLOR, 1954), de CF_4 sur Cd (GENOT et DUVAL, 1967) et de Kr sur Zn (LARHER et MAURICE, 1968). Les plans de clivage, toujours de grande densité, n'ont jamais un relief important pouvant s'opposer aux interactions latérales des atomes adsorbés et sont donc propices à l'observation de condensations bidimensionnelles. Mais il existe aussi des directions de plans denses qui ne correspondent pas forcément à des clivages. Il semble bien qu'assez peu de transitions aient été mises en évidence sur de tels plans.

Sur les métaux signalons notamment les isothermes de CF_4 sur Ag, Fe, U, Mn, de Kr sur Mn, Ag, U, Co et Cr (GENOT et DUVAL, 1967), de Kr sur Fe (HAUL et SWART, 1957). Toutefois, sauf dans le cas de Fe qui semble avoir un comportement assez curieux, on n'obtient jamais de transition aussi nette que sur Cd et Zn. Mais cela peut être dû aussi bien à la plus grande anisotropie de ces deux métaux qu'au mode de préparation de l'adsorbant, la sublimation ayant été utilisée dans ces deux cas seulement.

On peut se demander s'il est possible d'avoir des transitions sur deux faces cristallographiques distinctes d'un même cristal. ROSS et BOYD pensent l'avoir observé pour l'adsorption de C_2H_6 sur les faces (001) et (111) de NaCl, ROSS et WINCKLER pour l'adsorption de ce même gaz sur les faces (001) et (111) de CaF_2 . Toutefois, les résultats de ces auteurs ne nous paraissent pas très probants : d'une part les deux marches observées sont peu nettes ou très petites, d'autre part les isothermes d'adsorption ont été déterminées à une seule température.

En définitive il semble bien que des condensations bidimensionnelles devraient avoir lieu sur les faces les plus denses des cristaux, mais jusqu'à présent on les a surtout observées sur les faces de clivage. Ceci n'est pas étonnant, car c'est dans ce cas que la préparation de la surface dans un état parfait doit être le plus facile. Toutefois, même alors, le problème n'est pas simple, puisque les seules surfaces vraiment uniformes préparées jusqu'à présent sont celles du graphite exfolié (DUVAL et THOMY, 1964), celle des halogénures à structure lamellaire préparés par sublimation, celle de NaBr préparé de la même façon (LARHER, résultats non publiés). Mais, par exemple, la sublimation de KCl, ou NaCl ne nous a pas conduit à une surface uniforme.

Sur les autres faces des cristaux, celles présentant des gradins ou des crans [faces S (stepped) ou K (kinked) dans la terminologie de HARTMAN], les conditions sont moins favorables pour la condensation bidimensionnelle. Mais peut-on prétendre pouvoir obtenir de telles faces dans un état parfait ? Déjà les faces les plus denses [faces F (flat)] qui sont les plus stables, sont très difficiles à préparer ainsi. En définitive, à l'heure actuelle, le seul critère sûr d'uniformité d'une surface de poudre adsorbante est la possibilité d'y observer des transitions dans des couches adsorbées. Pour être assuré d'avoir une face cristallographique donnée, il faudrait travailler avec des monocristaux et observer la surface par diffraction d'électrons lents. Toutefois cela implique des techniques extrêmement sensibles pour la mesure des quantités adsorbées et l'emploi de l'ultravide pour éviter la contamination des surfaces. Les seuls travaux effectués avec la surface de monocristaux, ceux de RHODIN (1950) qui a adsorbé de l'azote sur les faces (001), (110) et (111) du cuivre, ont conduit à des isothermes de formes caractéristiques de l'adsorption sur des surfaces hétérogènes.

Dans la conjoncture actuelle, les études exhaustives consacrées à des surfaces uniformes sont si peu nombreuses qu'il paraît raisonnable pour l'instant de s'orienter surtout vers l'obtention des faces les plus denses des cristaux. Nous n'avons parlé jusqu'à présent que du choix de la surface. Avec une surface donnée on peut évidemment étudier de nombreux adsorbats. Nous nous sommes cantonné à l'étude de l'adsorption du méthane et de gaz rares, mais celle de molécules à symétrie moins simple ou possédant des moments dipolaires constitue des directions intéressantes d'extension de notre travail.

Le problème de la structure des phases adsorbées présente un intérêt propre. En outre, il peut apporter des informations utiles pour la compréhension de questions diverses de physico-chimie. Nous en citerons deux. Tout d'abord l'étude des points critiques qui intéresse beaucoup les physiciens à l'heure actuelle. Si le problème bidimensionnel peut s'avérer plus simple, parce que l'on a une dimension en moins (voir modèle d'Ising, par exemple, dont on ne connaît pas la solution en trois dimensions), par contre l'existence d'un champ extérieur contribue à le compliquer. En deuxième lieu, il y a le problème de l'épitaxie. Bien que les conditions physiques de la croissance épitaxiale soient fort différentes de celles où l'on observe la formation des couches adsorbées successives, il est possible que l'analyse détaillée de ce qui se passe dans les toutes premières couches adsorbées fournissent des idées intéressantes pour la compréhension de ce phénomène.

APPENDICE I

Calcul de $\left(\frac{\partial s}{\partial r_1}\right)_T$ et de $\left(\frac{\partial u}{\partial r_1}\right)_T$ en $r_1 = r_1^\circ$ pour l'argon à 65 K

Les calculs sont faits dans l'approximation harmonique. Les figures 7.2 et 7.3 montrent qu'au voisinage de $r_1 = r_1^\circ$ la prise en compte des effets d'anharmonicité apporte peu de changements.

A 65 K, r_1° étant voisin de r_o ($r_1^\circ = 3,826 \text{ \AA}$ à 65 K et $r_o = 3,801 \text{ \AA}$), nous nous contenterons d'un développement en série en Δ arrêté au premier ordre dans les équations (7.27) et (7.32). De

$$\frac{2 \pi^2 m \nu^2 r_o^2}{12} = \frac{1}{3} \kappa (1 + 2 \Delta) - \alpha \Delta - 5 \frac{C_{8-12}}{12} \lambda (1 - 8 \Delta)$$

on déduit $\nu = 1,10 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

et à 65 K, $x = \frac{h \nu}{k T} = 0,812$

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{d}{dx} \left(\frac{s}{R}\right) \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial \Delta}\right)_T \frac{d \Delta}{d v}$$

$$\frac{d \Delta}{d v} = \frac{\sqrt{2}}{3 N_A r_1^{\circ 2} r_o} = 0,0141 \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{+1}$$

(N_A est le nombre d'Avogadro).

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial \Delta}\right)_T &= x \frac{\partial \log \nu}{\partial \Delta} \\ &= \frac{x}{2} \left(\frac{\frac{2 \kappa}{3 k} (1 - 2 \Delta) - \frac{\alpha}{k} (1 + 2 \Delta) + \frac{4 \beta}{k} \Delta + 40 \frac{C_{8-12}}{12} \cdot \frac{\lambda}{k} \cdot (1 - 9 \Delta)}{\frac{\kappa}{3 k} (1 + 2 \Delta) - \frac{\alpha}{k} \Delta - 5 \frac{C_{8-12}}{12} \frac{\lambda}{k} (1 + \Delta)^{-8}} \right) \\ &= - 5,35 \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{s}{R}\right) = - \frac{3 x}{4 \text{Sh}^2 x} = - 3,50 \text{ K}^{-1}$$

$$\text{d'où } \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = 2,2 \cdot 10^7 \text{ erg cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Nous séparons dans u la partie dépendant directement de Δ , soit u_Δ , et celle dépendant de x , soit u_x

$$\frac{1}{R} \frac{d u_{\Delta}}{d \Delta} = 6 \left[\frac{2 \kappa}{k} \Delta - \frac{3 \alpha^2}{k} \Delta^2 + \frac{C_6 - 12}{2} \frac{\lambda}{k} (1 - 7 \Delta) \right]$$

$$= 1353$$

Dans ce terme on constate que la contribution des voisins autres que les premiers est prépondérante (terme en λ).

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial u_x}{\partial \Delta} \right)_T = 1,5 T \left(\frac{\partial x}{\partial \Delta} \right)_T \frac{\text{Ch} \frac{x}{2} \text{Sh} \frac{x}{2} - \frac{x}{2}}{\text{Sh}^2 \frac{x}{2}}$$

$$= -138$$

$$\text{d'où } \frac{1}{R} \left(\frac{\partial u}{\partial \Delta} \right)_T = 1215$$

$$\frac{1}{R} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{d \Delta}{d v} \frac{1}{R} \left(\frac{\partial u}{\partial \Delta} \right)_T = 17,1 \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{+1}$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 1,4 \cdot 10^9 \text{ erg cm}^{-3}$$

On vérifie bien que

$$\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T}{\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T} \approx 65 \text{ K pour } p = 0.$$

APPENDICE II

Entropie de configuration

$$S = k \log \Omega = k \log \frac{B!}{N! (B-N)!}$$

où N est le nombre de molécules adsorbées sur B sites, et donc $B - N$ le nombre de lacunes. Appelons θ la concentration de lacunes par mole, $\theta = \frac{B - N}{N}$. On trouve aisément

$$\frac{s}{R} = \frac{S}{RN} = (1 + \theta) \log (1 + \theta) - \theta \log \theta$$

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

REVUZ A.,

Mathématique Moderne, Mathématique Vivante, O.C.D.L., Paris, 1963.

TISZA L., Rev. Mod. Phys. 35, 151, (1963).

CHAPITRE I

BRIDGMAN, P.W.,

Daedalus 88, 518 (1959)

EVERETT, D.H.,

Trans. Faraday Soc. 46, 453 (1950)

FLOOD, E.A. et FARHAN, F.M.,

Can. J. Chem. 41, 1703 (1963).

HILL, T.L.,

J. Chem. Phys. 17, 520 (1949)

HILL, T.L.,

J. Chem. Phys. 18, 246 (1950)

HILL, T.L.

Advances Catalys. 4, 211 (1952)

HILL, T.L., EMMETT, P.H. et JOYNER, L.G.,

J. Am. Chem. Soc. 73, 5102 (1951)

LARHER, Y.,

J. Chim. Phys. 62, 604 (1965)

LARHER, Y.,

Physica, 42, 455 (1969)

STEELE, W.A.,

dans The Solid Gas Interface (E.A. FLOOD ed.), DEKKER, New-York, 1966.

TISZA, L.,

Ann. Phys. 13, 1 (1961)

TISZA, L.,

Rev. Mod. Phys. 35, 151 (1963)

CHAPITRE 2

LARHER, Y.,

J. Chim. Phys. 65, 974 (1968)

LARHER, Y.,

Le Vide, 139, 22 (1969)

SINGLETON, J.H., et HALSEY, G.D.,

Canad. J. Chem. 33, 184 (1955)

SLUTSKY, L.J., et HALSEY, G.D.,

dans Physical Chemistry - An Advanced Treatise (H. EYRING, D. ANDERSON et W. JOST, Ed.), Academic Press, New-York, 1967, vol. II, p. 544.

CHAPITRE 3

ADAM, N.K., et JESSOP, G.,

Proc. Roy. Soc. A 110, 423 (1926)

ADAM, N.K.,

The Physics and Chemistry of Surfaces, Oxford University Press, 1941, p. 43.

ADAMSON, A.W.,

Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publishers, 1960, p. 124.

AMBERG, G.H., SPENCER, W.B., et BEEBE, R.A.,

Can. J. Chem. 33, 305 (1955)

BEEBE, R.A., et YOUNG, D.M.,

J. Phys. Chem. 58, 93 (1954).

BONNETAIN, L., DUVAL, X., et LETORT, M.,

C.R. Acad. Sci., Paris, 234, 1353 (1952)

BONNETAIN, L., DUVAL, X., LETORT, M., et SOUNY, P.,

C.R. Acad. Sci. Paris, 242, 1979 (1956)

BONNETAIN, L., DUVAL X., LETORT, M., et SOUNY, P. ,

C.R. Acad. Sci. Paris 244, 75 (1957)

CLARK, H. ,

J. Phys. Chem. 59, 1068 (1955)

CORRIN, M.L. ,

J. Am. Chem. Soc. 73, 4061 (1951)

DAVIS, B.W., et PIERCE, C. ,

J. Phys. Chem. 70, 1051 (1966)

DUVAL, X., et THOMY, A. ,

C.R. Acad. Sci. Paris, 259, 4007 (1964)

GREENHALGH, E., et REDMAN, E. ,

J. Phys. Chem. 71, 1151 (1967)

GULBRANSEN, E.A., et ANDREW, K.F. ,

Ind. Eng. Chem. 44, 1039 (1952)

JOYNER, L.G., et EMMETT, P.H. ,

J. Am. Chem. Soc. 70, 2353 (1948)

JURA, G., HARKINS, W.D., et LOESER, E.H. ,

J. Chem. Phys. 14, 344 (1946)

JURA, G., et CRIDDLE, D. ,

J. Phys. Chem. 55, 163 (1951)

MACHIN, W.D., et ROSS, S. ,

Proc. Roy. Soc. A 265, 455 (1962)

Mc DERMOT, H.L., et LAWTON, B.E. ,

Canad. J. Chem. 37, 54 (1959)

PIERCE, C., et EWING, B. ,

J. Phys. Chem. 71, 3408 (1967)

PIEROTTI, R.A. ,

J. Phys. Chem. 66, 1810 (1962)

POLLEY, M.H., SCHAEFFER, W.D., et SMITH, W.R. ,

J. Phys. Chem. 57, 469 (1953)

PRENZLOW, C.F., et HALSEY, G.D. ,

J. Phys. Chem. 61, 1158 (1957)

SINGLETON, J.H. et HALSEY, G.D. ,

J. Phys. Chem. 58, 1011 (1954)

SINGLETON, J.H., et HALSEY, G.D. ,

J. Phys. Chem. 58, 330 (1954)

THOMY, A. ,

Thèse 3ème Cycle, Faculté des Sciences, Nancy, 1959

THOMY, A. , et DUVAL, X. ,

Adsorption et Croissance Cristalline, Editions du C.N.R.S., Paris, 1965, p. 81

WOOTEN, L.A., et BROWN, C. ,

J. Am. Chem. Soc. 65, 113 (1943)

YOUNG, A.D. et CROWELL, D.M. ,

Physical Adsorption of Gases, Butterworths, London, 1962

CHAPITRE 4

DEFAY, R. et PRIGOGINE, I. ,

Tension Superficielle et Adsorption, DESOER, Liège, 1951

DUVAL, X., et THOMY, A. ,

C.R. Acad. Sci. Paris, 259, 4007 (1964)

FISHER, B.B., et Mc MILLAN, W.G. ,

J. Chem. Phys. 28, 549 (1958)

GENOT, B., et DUVAL, X. ,

C.R. Acad. Sci. Paris, 265 C, 285 (1967)

GRAIG, A., et Mc INTOSH, R. ,

Can. J. Chem. 30, 448 (1952)

LARHER, Y., MAURICE, P. ,

J. Chim. Phys. 65, 669 (1968)

POLLAK, G.L. ,

Rev. Mod. Phys. 36, 748 (1964)

THOMY, A. ,

Thèse, Nancy, 1968

WYCKOFF, R.W.G. ,

Crystal Structure, Wiley, New-York, 1963

YOUNG, D.M., et MORRISON, J.A.,
J. Sci. Instr., 31, 90 (1954).

CHAPITRE 5

FISHER, B.B. et Mc MILLAN, W.G.,
J. Chem. Phys. 28, 549 (1958)

FLUBACHER, P., LEADBETTER, A.J., et MORRISON, J.A.,
Proc. Phys. Soc. (London) 78, 1449 (1961)

LARHER, Y.,
J. Chim. Phys. 57, 1107 (1960)

MAURICE, P.,
Thèse, à paraître

MOUSSA, M.R., MUIJLWIJK, R. et Van DIJK, H.,
Physica, 32, 900 (1966)

MUIJLWIJK, R., MOUSSA, M.R., et Van DIJK, H.,
Physica, 32, 805 (1966)

TAKAISHI, T., et SENSUI, Y.,
Trans. Faraday Soc. 59, 2503 (1963)

THOMY, A.,
Thèse Nancy, 1968

CHAPITRE 6

BEAUMONT, R.H., CHIHARA, H., et MORRISON, J.A.,
Proc. Phys. Soc. (London), 78, 1462 (1961)

CLUSIUS, K., KRUIS, A., et KONNERTZ, F.,
Annal. Phys., 33, 642 (1938)

CLUSIUS, K., et RICCOBONI, L.,
Z. Phys. Chem. (Leipzig) B 38, 81 (1938)

FENDER, B.E.F., et HALSEY, G.D.,
J. Chem. Phys., 36, 1881 (1962)

FENICHEL, H. et SERIN, B.,
Phys. Rev. 142, 490 (1966)

FISHER, B.B. et Mc MILLAN, W.G.,

J. Phys. Chem. 62, 494 (1958)

FLUBACHER, P., LEADBETTER, A.J. et MORRISON, J.A.,

Proc. Roy. Soc. (London), 78, 1449 (1961)

FREEMAN, M.P. et HALSEY, G.D.,

J. Phys. Chem. 60, 1119 (1956)

HOGGE, H.J.,

Table 1950 NBS-NACA, Tables of thermal properties of gases, July, 1950

KESOM, W.A., MAZUR, J., et MEHUSEN, J.J. ,

Physica 2, 669 (1935)

LARHER, Y.,

J. Chim. Phys. 65, 1683 (1968)

MAURICE, P.,

Thèse à paraître

Tables of Thermodynamic and transport properties of air, argon, carbon dioxide, carbon monoxide, hydrogen, nitrogen, oxygen, and steam, Pergamon Press (1960).

CHAPITRE 7

AVGUL, N.N., ISIRIKYAN, A.A., KISELEV, A.V., LYGINA, L.A. et POSHKUS D.P.,

Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk. 1314 (1957)

BAGATSKII, M.I., VORONEL, A.V. et GUSAK, V.G.,

Soviet. Phys. JETP, 43, 517 (1962)

BARRER, R.M.,

Proc. Roy. Soc., A1 61, 476 (1937)

BEAUMONT, R.H., CHIHARA, H. et MORRISSON, J.A.,

Proc. Phys. Soc. 78, 1462 (1961)

BRIDGMAN, P.W.,

Rev. Mod. Phys. 18, 1 (1946)

CLARK, H. et ROSS, S.,

J. Am. Chem. Soc. 75, 6081 (1953)

CLUSIUS, K., KRUIS, A. et KONNERTZ, F.,

Annal. Phys. 33, 642 (1938)

- CLUSIUS, K. et RICCOBONI, L.,
Z. Phys. Chem. B 38, 81 (1937)
- CROWELL, A.D. et YOUNG, D.M.,
Trans. Faraday Soc. 49, 1080 (1953)
- CROWELL, A.D.,
J. Chem. Phys. 22, 1397 (1954)
- DAVIS, B.W. et PIERCE, C.,
J. Phys. Chem. 70, 1051 (1966)
- EYRING, H.,
J. Chem. Educ., 40, 562 (1963)
- EYRING, H., REE, T., HIRAI, N.,
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 44, 683 (1958)
- FENICHEL, H. et SERIN, B.,
Phys. Rev. 142, 490 (1966)
- FLUBACHER, P., LEADBETTER, A.J. et MORRISON, J.A.
Proc. Phys. Soc. 78, 1449 (1961)
- FISHER, B.B. et Mc MILLAN, W.G.,
J. Chem. Phys. 28, 549 (1958)
- FISHER, M.E.,
J. Math. Phys. 5, 944 (1964)
- GREER, S.C., et MEYER, L.,
Z. Angew. Phys. 27, 198 (1969)
- GREER, S.C., et MEYER, L.,
J. Chem. Phys. 52, 468 (1970)
- GUGGENHEIM, E.A.,
Thermodynamics, an advanced treatment for chemists and physicists, North-Holland
Publishing Company, Amsterdam, 1967
- GUGGENHEIM, E.A. et Mc GLASHAN, M.L.,
Proc. Roy. Soc. A 255, 456 (1960)
- HILL, T.L.,
An introduction to statistical thermodynamics, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts,
1960

- HORTON, G.K.,
 Am. J. Phys. 36, 93 (1968)
- JAMES, H.M., et KEENAN, T.A.,
 J. Chem. Phys. 31, 12 (1959)
- LANDER, J.J. et MORRISON, J.,
 Surface Sci. 6, 1 (1967)
- LARHER, Y.,
 Physica, 42, 455 (1969)
- LOSEE D.L. et SIMMONS, R.O.,
 Phys. Rev. Lett. 18, 451 (1967)
- MACHIN, W.D. et ROSS, S.,
 Proc. Roy. Soc. A 265, 455 (1962)
- MAHAJAN, O.P. et WALKER, P.L.,
 J. Coll. Interface Sci. 31, 79 (1969)
- Mc ALPIN, J.J. et PIEROTTI, E.A.,
 J. Chem. Phys. 41, 68 (1964)
- Mc GLASHAN, M.L.,
 Disc. Faraday Soc. 40, 59 (1965)
- MILLARD, B., CASHWELL, E.G., LEGER, E.E. et MILLS, D.R.,
 J. Phys. Chem. 59, 976 (1955)
- PACE, E.L.,
 J. Chem. Phys. 27, 1341 (1957)
- PIEROTTI, R.A., et HALSEY, G.D.,
 J. Phys. Chem. 63, 680 (1959)
- PITZER, K.S.,
 Adv. Chem. Phys. 2, 59 (1959)
- POLLACK, G.L.,
 Rev. Mod. Phys. 36, 748 (1964)
- SAMS, J.R.,
 Trans. Faraday Soc. 60, 149 (1964)
- SINANOGLU, O. et PITZER, K.S.,
 J. Chem. Phys. 32, 1279 (1960)

SINGLETON, J.H. et HALSEY, G.D.,

Canad. J. Chem. 33, 184 (1955)

SLUTSKY, L.J. et HALSEY, G.D.,

Dans Physical Chemistry and advanced treatise (H. EYRING, D. ANDERSON et W. JOST, éd.), Academic Press, New-York, 1967, p. 544

STEELE, W.A. et KARL, R.,

J. Coll. Interface Sci. 28, 397 (1968)

STEWART, J.W.,

Phys. Rev. 97, 578 (1955)

STEWART, J.W.,

J. Phys. Chem. Solids, 1, 146 (1956)

THOMY, A.,

Thèse, Nancy, 1968

TISZA, L.,

Generalized thermodynamics, the M.I.T. press, Cambridge, Massachusetts, 1966, p. 97

WALLACE, D.C. et PATRICK, J.L.,

Phys. Rev. 137A, 152 (1965)

WELLS, A.F.,

Structural inorganic chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1950

WYCKOFF, R.W.G.,

Crystal structure, Wiley, New-York, 1963

YOUNG, D.M. et CROWELL, A.D.,

Physical adsorption of gases, Butterworths, Londres, 1962

CHAPITRE 8

CLARK, H. et ROSS, S.,

J. Am. Chem. Soc. 75, 6081 (1953)

DAVIS, B.W. et PIERCE, C.,

J. Phys. Chem. 70, 1051 (1966)

DUVAL, X. et THOMY, A.,

C.R. Acad. Sci. Paris 259, 4007 (1964)

- EDELHOCH, H. et TAYLOR, H.S.,
J. Phys. Chem. 58, 344 (1954)
- FISHER, B.B. et Mc MILLAN, W.G.,
J. Chem. Phys. 28, 549 (1958)
- FLOOD, E.A.,
The solid gas interface, M. Dekker, New-York, 1967
- GENOT, B. et DUVAL, X.,
C.R. Acad. Sci. Paris, 265, 285 (1967)
- HAUL, R.A.W. et SWART, E.R.,
Z. Elektrochem. 61, 380 (1957)
- HILL, T.L.,
J. Chem. Phys. 17, 520 (1949)
- LARHER, Y.,
Physica 42, 455 (1969)
- LARHER, Y. et MAURICE, P.,
J. Chim. Phys. 65, 669 (1968)
- MACHIN, W.D. et ROSS, S.,
Proc. Roy. Soc. A 265, 455 (1962)
- PRENZLOW, C.F. et HALSEY, G.D.,
J. Phys. Chem. 61, 1158 (1957)
- RHODIN, T.N.,
J. Am. Chem. Soc., 72, 5691 (1950)
- ROSS, S. et BOYD, G.E.,
Rapport MDDC n° 864 (1947)
- ROSS, S. et CLARK, H.,
J. Am. Chem. Soc. 76, 4291 (1954)
- ROSS, S. et CLARK, H.,
J. Am. Chem. Soc. 76, 4297 (1954)
- ROSS, S. et WINCKLER, W.,
J. Am. Chem. Soc. 76, 2637 (1954)
- TAKAISHI, T. et SAITO, M.,
J. Phys. Chem. 71, 453 (1967)

THOMY,

Thèse, Nancy, 1968

YOUNG, D.M. et CROWELL, A.D.,

Physical adsorption of gases, Butterworths, Londres, 1962

YU YAO, Y.,

J. Phys. Chem. 69, 2472 (1965)

YU YAO, Y.,

J. Colloid and Interface Sci. 28, 376 (1968)

Manuscrit reçu le 20 août 1970

Numérotation des tableaux et des figures

Les tableaux et les figures portent un numéro à trois chiffres. Le premier désigne l'adsorbant, le second l'adsorbat. Le troisième est un numéro d'ordre désignant le tableau ou la figure dans chaque sous-ensemble correspondant à un couple adsorbant-adsorbat donné. Les adsorbants ont été classés dans l'ordre croissant du paramètre cristallin a :

NiCl_2	1
CoCl_2	2
FeCl_2	3
MnCl_2	4
CdCl_2	5
CdBr_2	6
CdI_2	7
PbI_2	8

et les adsorbats selon l'importance du travail expérimental qui leur a été consacré :

Kr	1
Xe	2
CH_4	3
Ar	4

ERRATA :

Figure 612 - Lire 89,91 K au lieu de 89,81 K.

Figure 811 - Lire 85,95 K au lieu de 85,25 K.

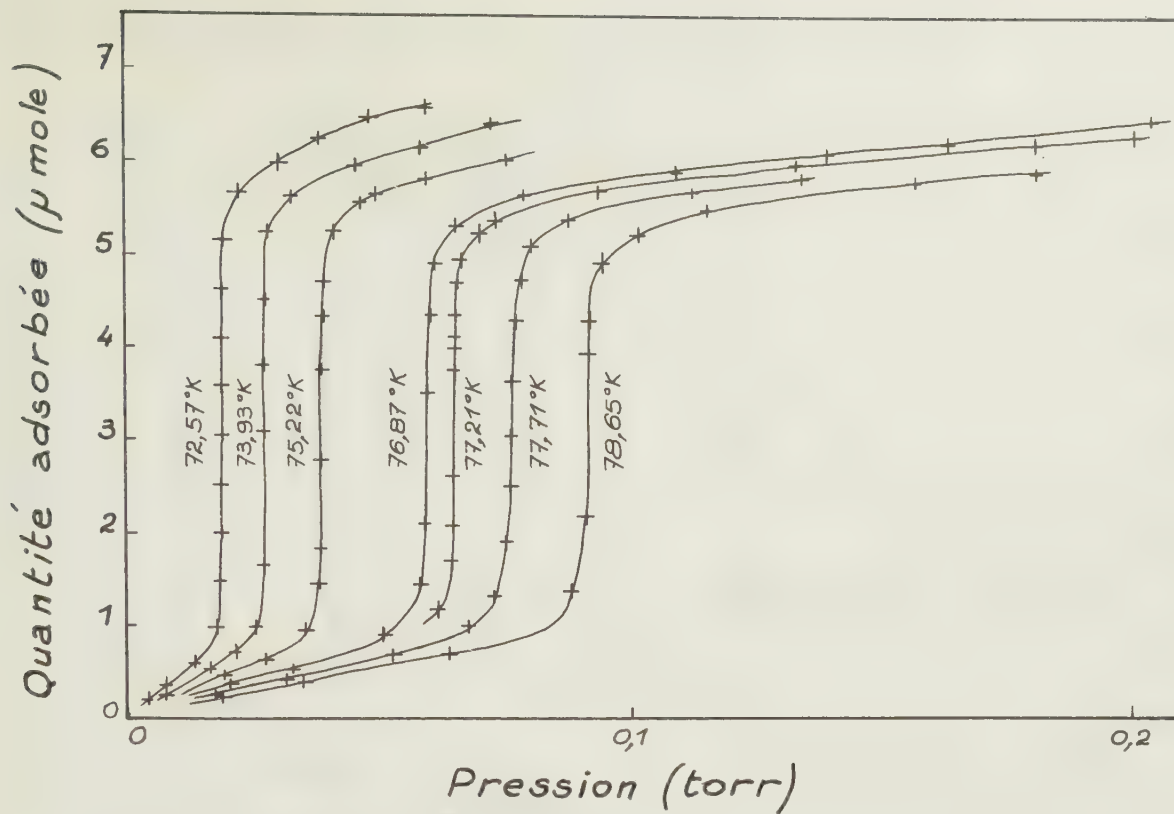


Figure 111 - Isothermes d'adsorption de Kr sur NiCl_2 .
Région de la première couche.

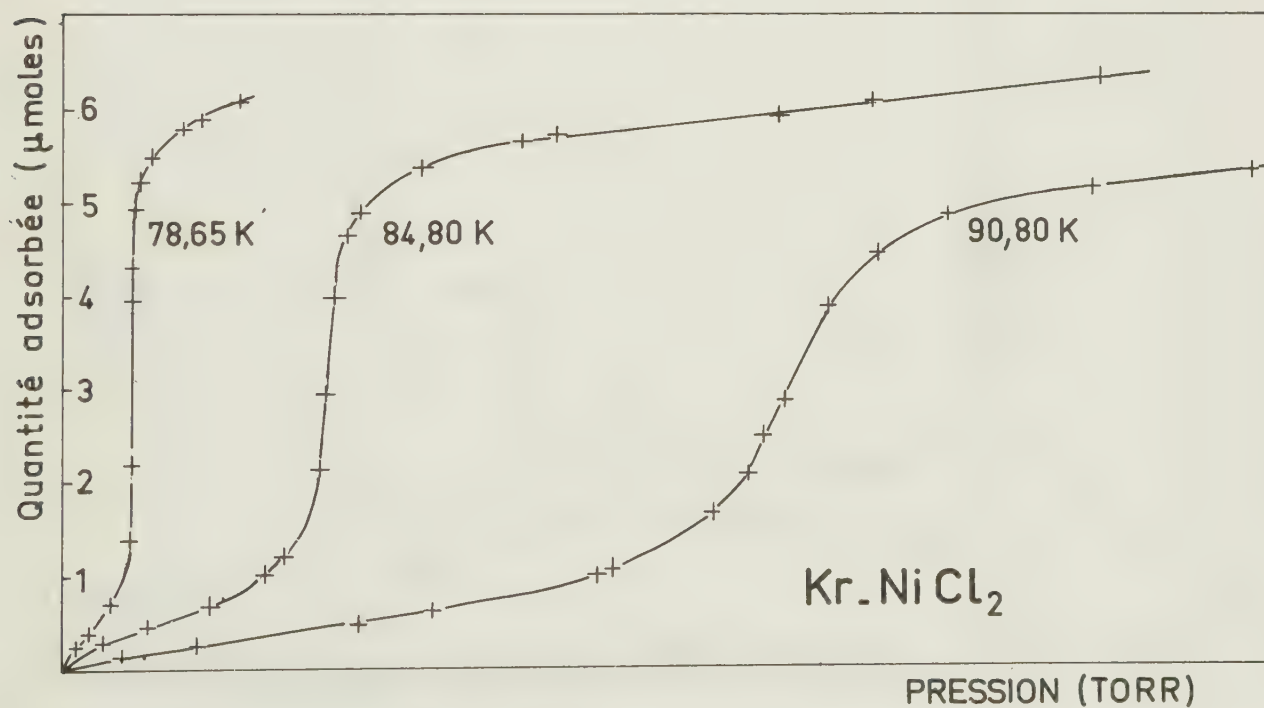


Figure 112 - Isothermes d'adsorption de Kr sur NiCl_2 .
Région de la première couche.

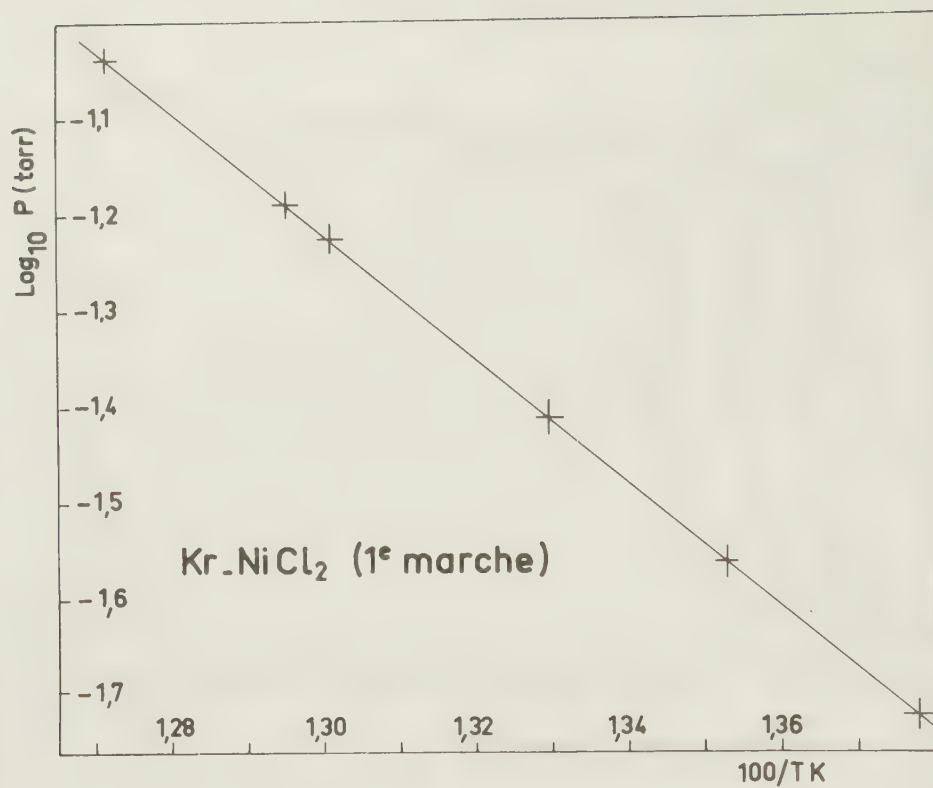


Figure 113 - Pression de condensation bidimensionnelle en première couche de Kr sur NiCl₂.

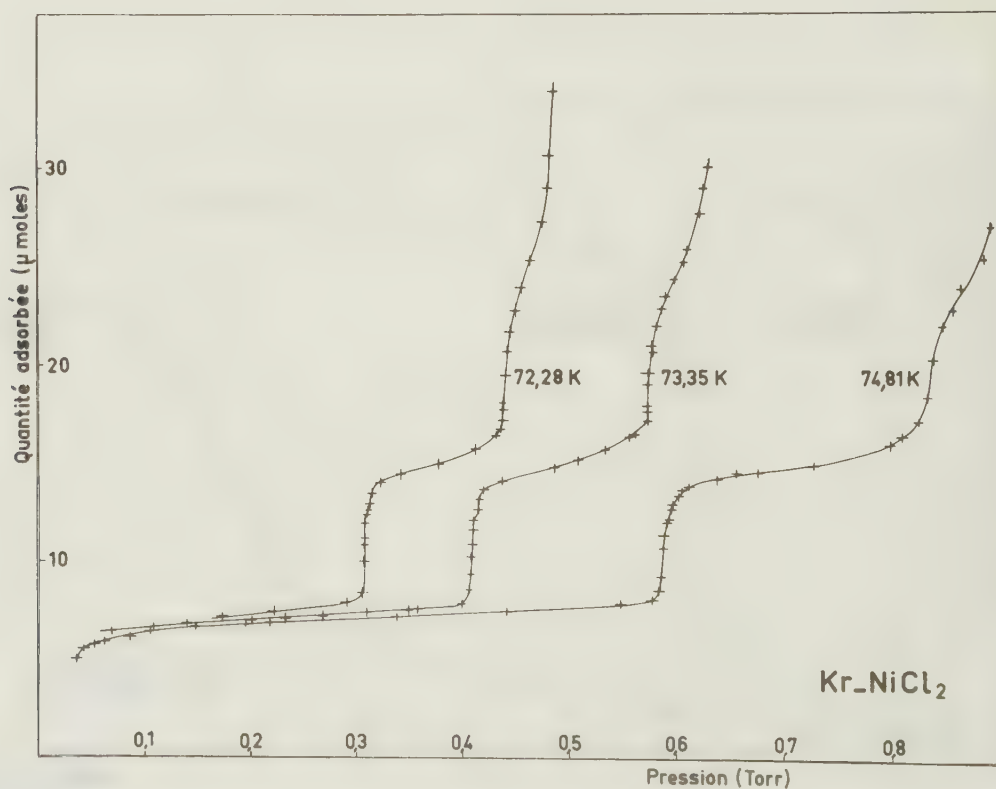


Figure 114 - Isothermes d'adsorption de Kr sur NiCl₂. Région au delà de la première couche.

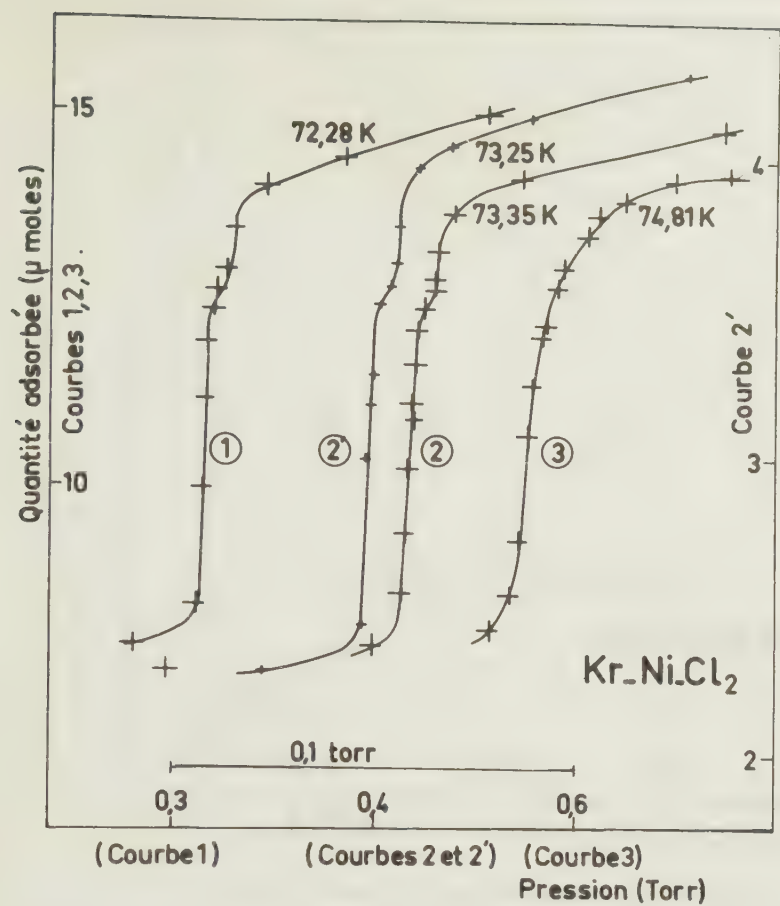


Figure 115 - Isothermes d'adsorption de Kr sur NiCl_2 .
Dédoublément de la deuxième marche.

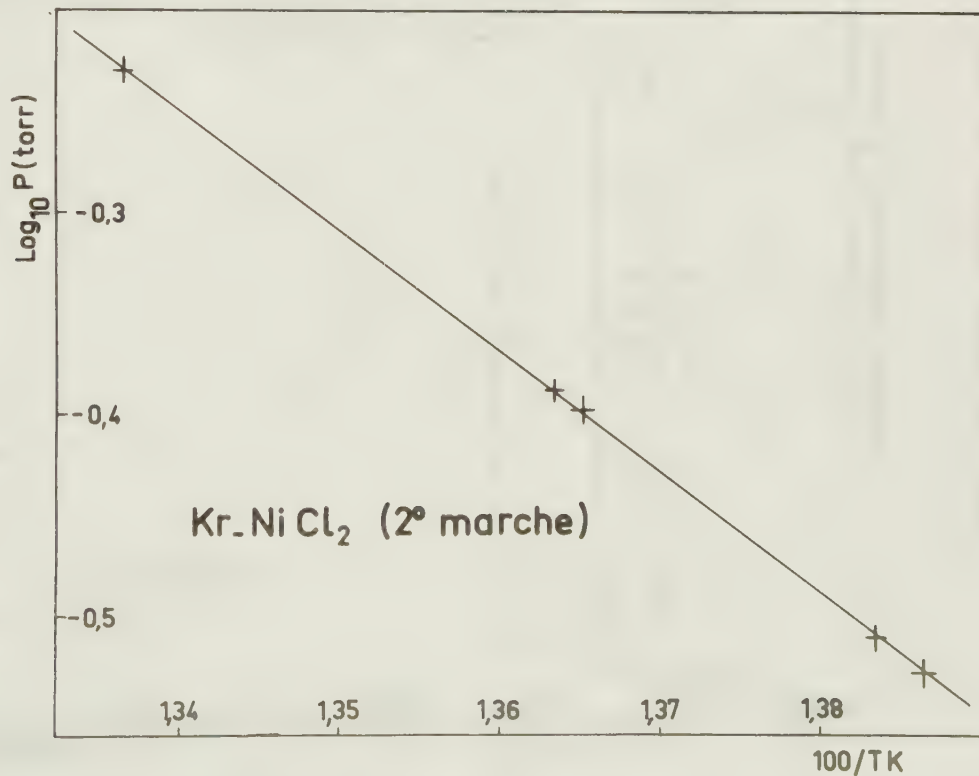


Figure 116 - Pression de condensation bidimensionnelle
en deuxième couche de Kr sur NiCl_2 .

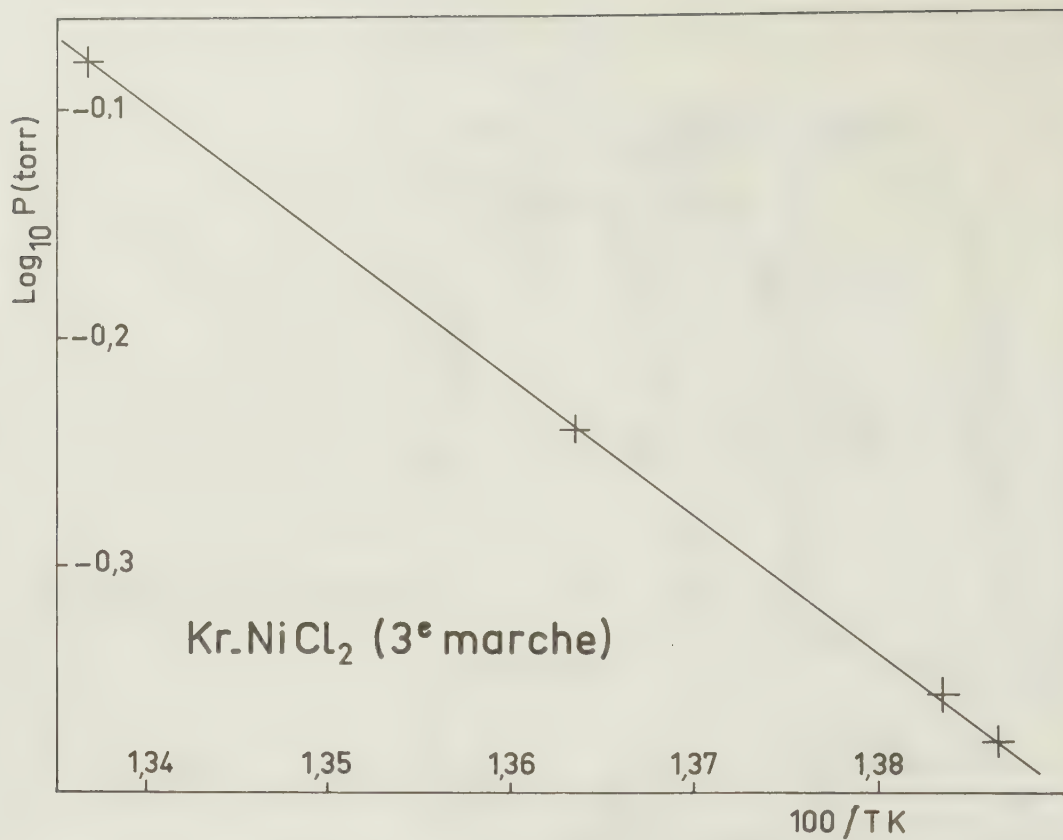


Figure 117 - Pression de condensation bidimensionnelle en troisième couche de Kr sur NiCl₂.

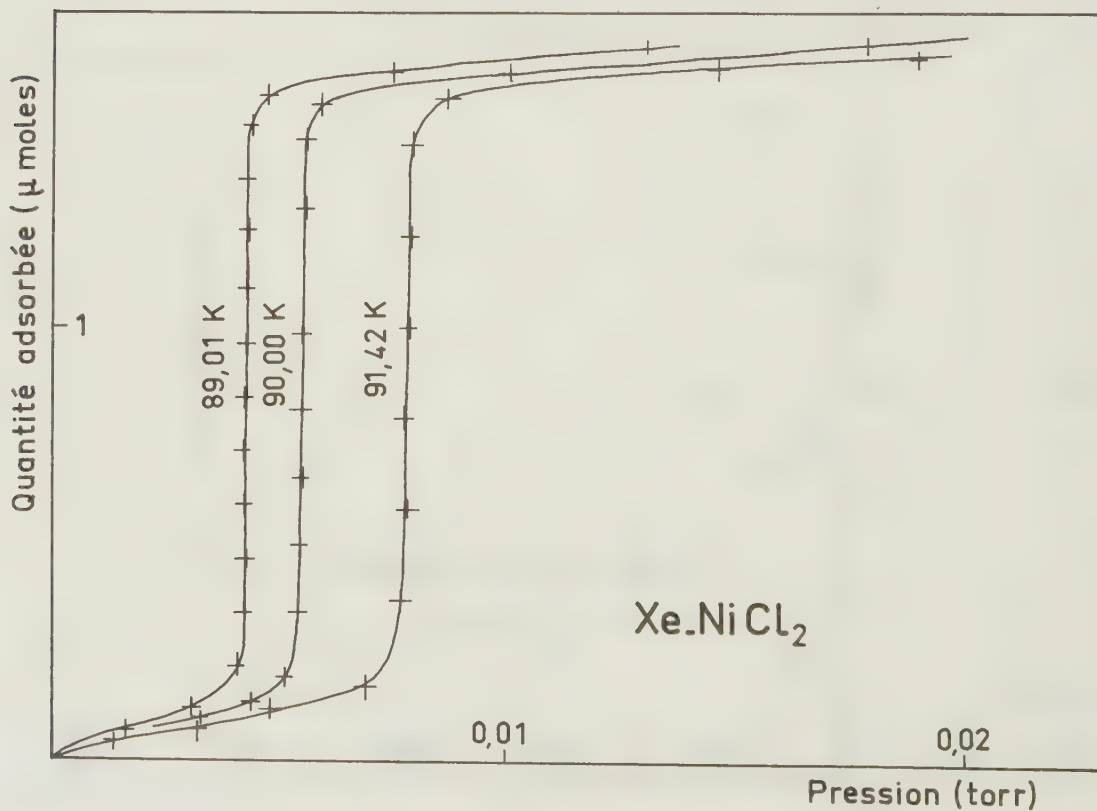


Figure 121 - Isothermes d'adsorption de Xe sur NiCl₂. Région de la première couche.

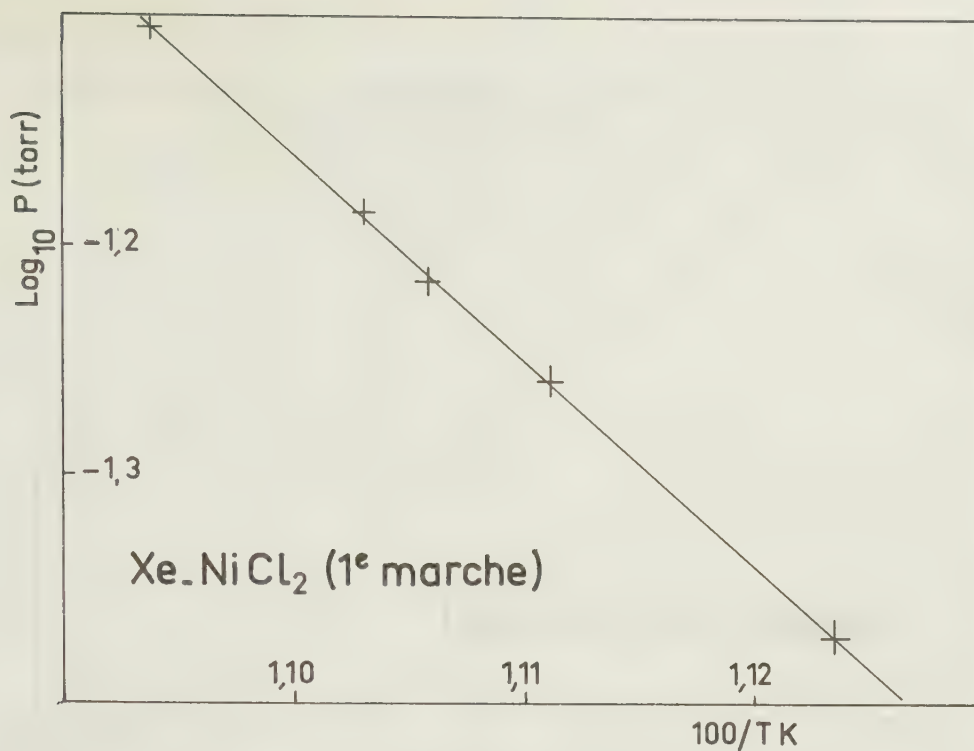


Figure 122 - Pression de condensation bidimensionnelle en première couche de Xe sur NiCl_2 .

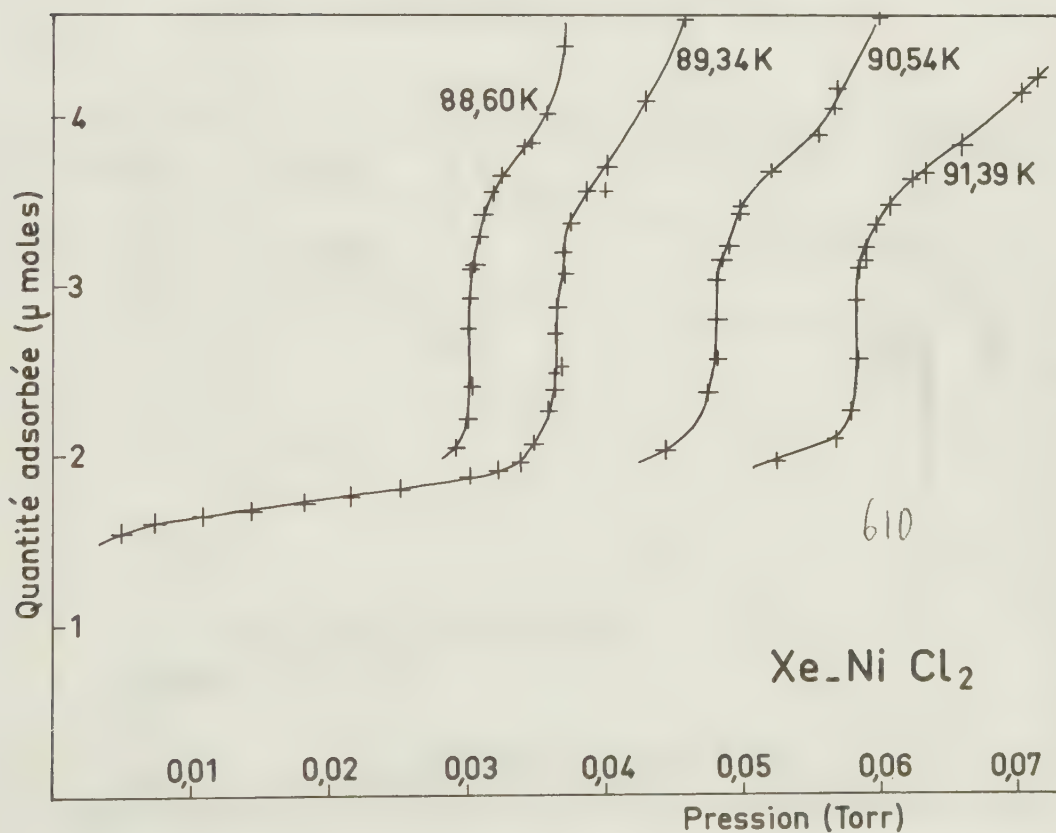


Figure 123 - Isothermes d'adsorption de Xe sur NiCl_2 . Région au delà de la première couche.

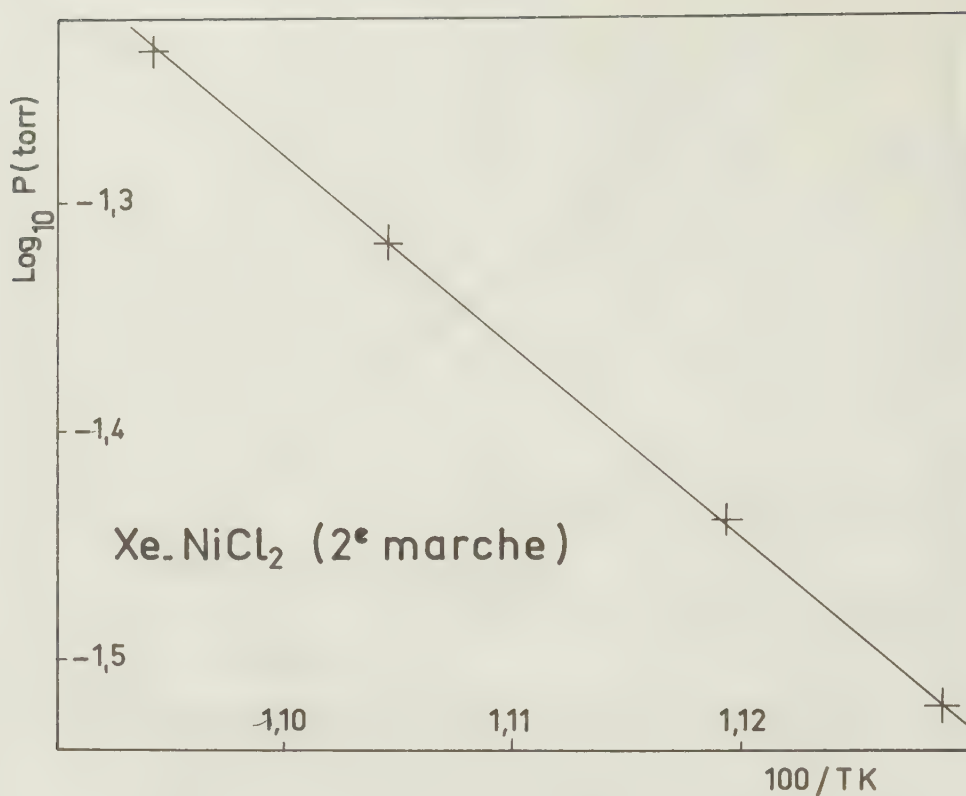


Figure 124 - Pression de condensation bidimensionnelle en deuxième couche de Xe sur NiCl₂.

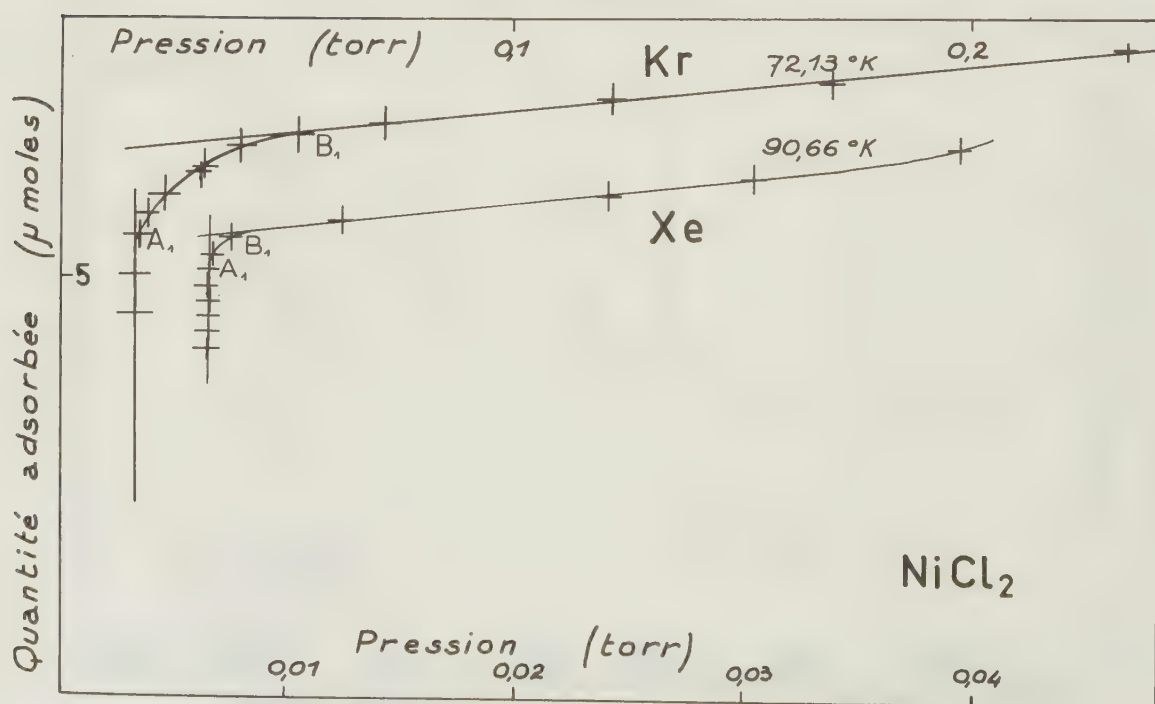


Figure 125 - Isothermes d'adsorption de Kr et Xe sur NiCl₂. Région du point B₁.

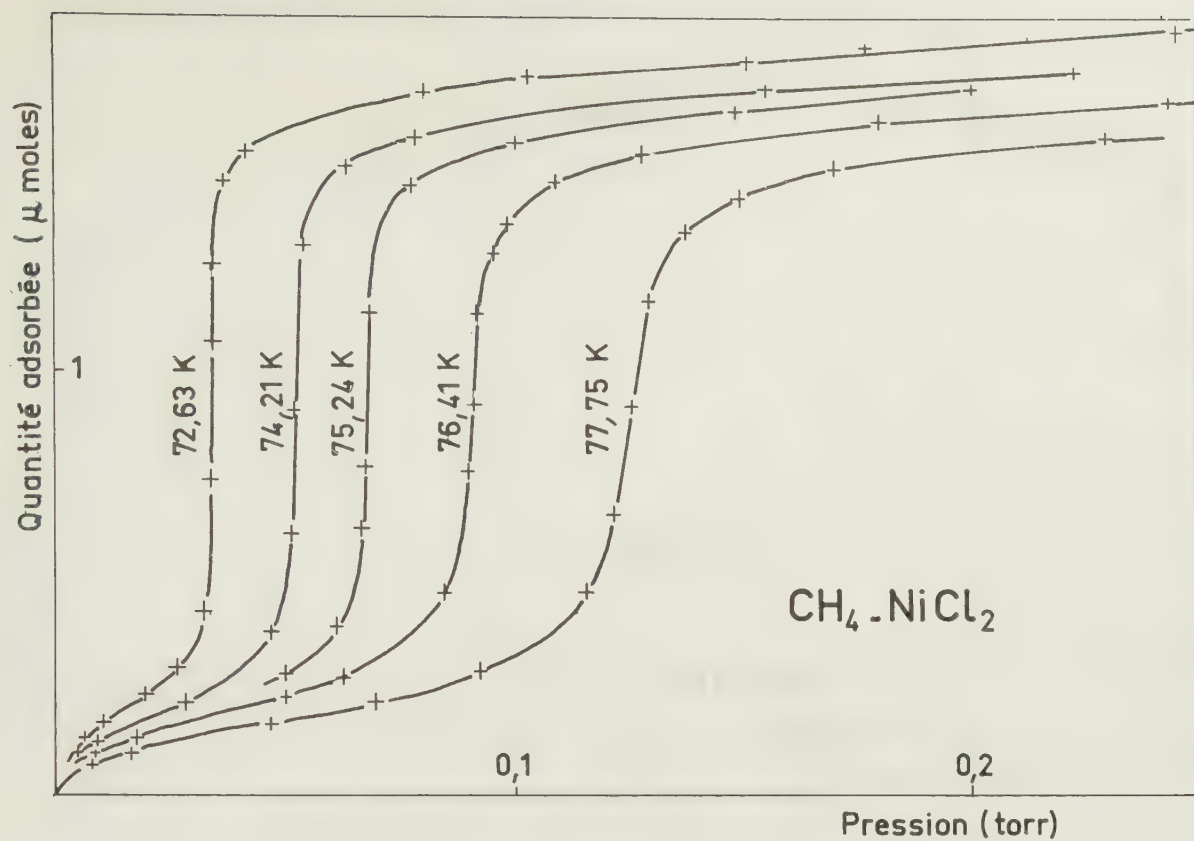


Figure 131 - Isothermes d'adsorption de CH₄ sur NiCl₂.
Région de la première couche.

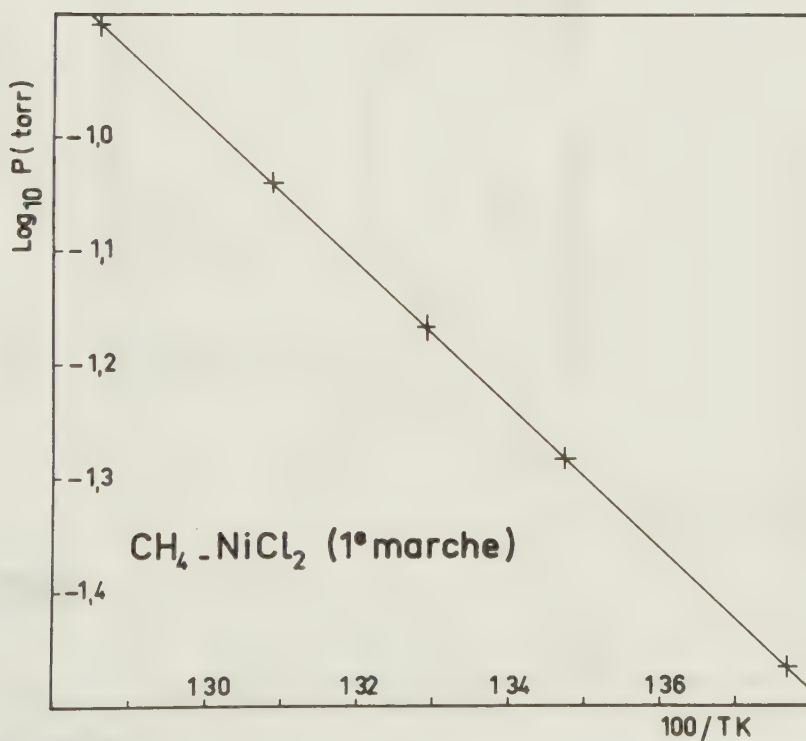


Figure 132 - Pression de condensation bidimensionnelle
en première couche de CH₄ sur NiCl₂.

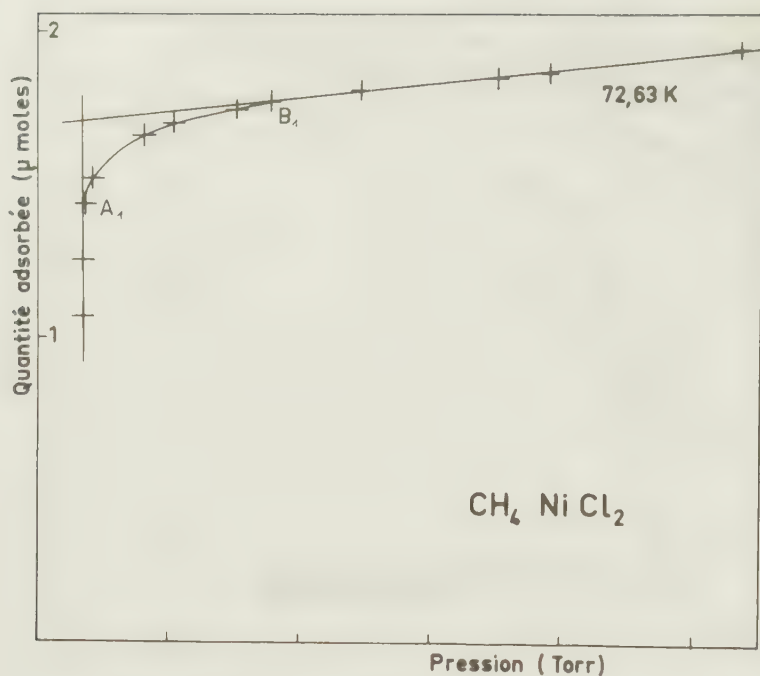


Figure 133 - Isotherme d'adsorption de CH_4 sur NiCl_2 .
Région du point B_1 .

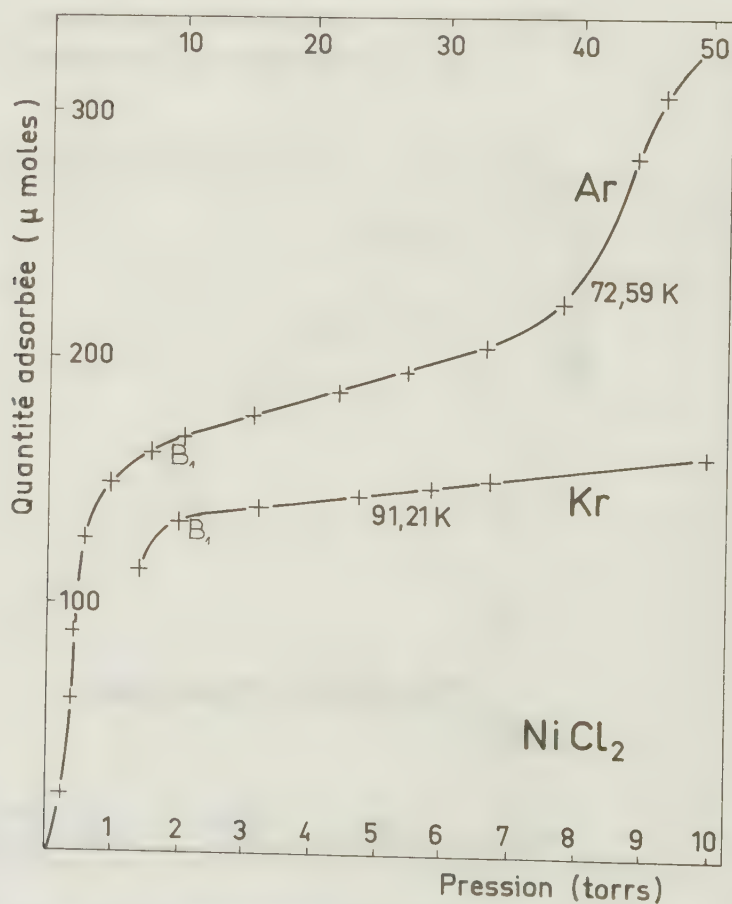


Figure 141 - Isothermes d'adsorption de Kr et Ar sur NiCl_2 .
Région du point B_1 .

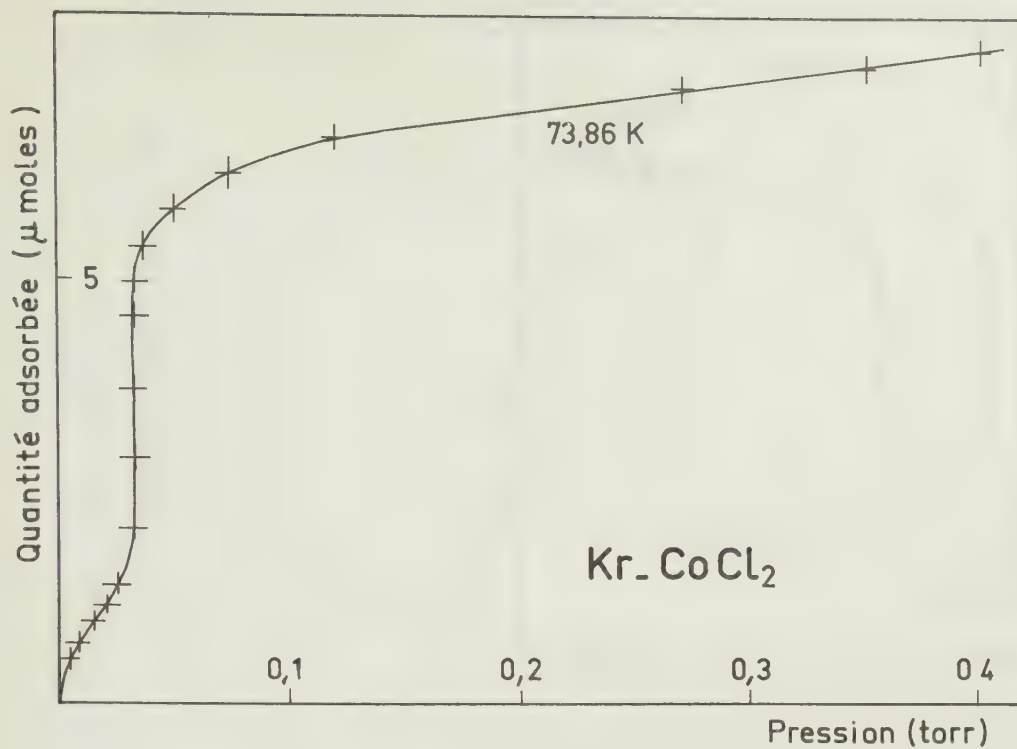


Figure 211 - Isotherme d'adsorption de Kr sur CoCl_2 .
Région de la première couche (échantillon n° 1).

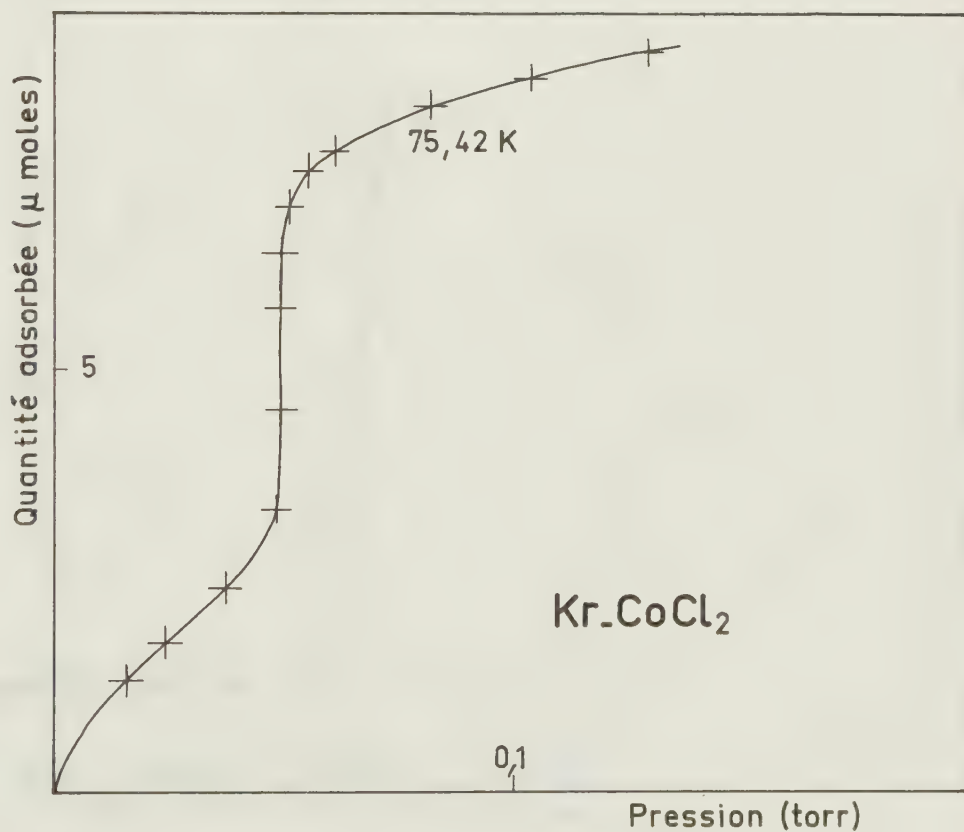


Figure 212 - Isotherme d'adsorption de Kr sur CoCl_2 .
Région de la première couche (échantillon n° 2).

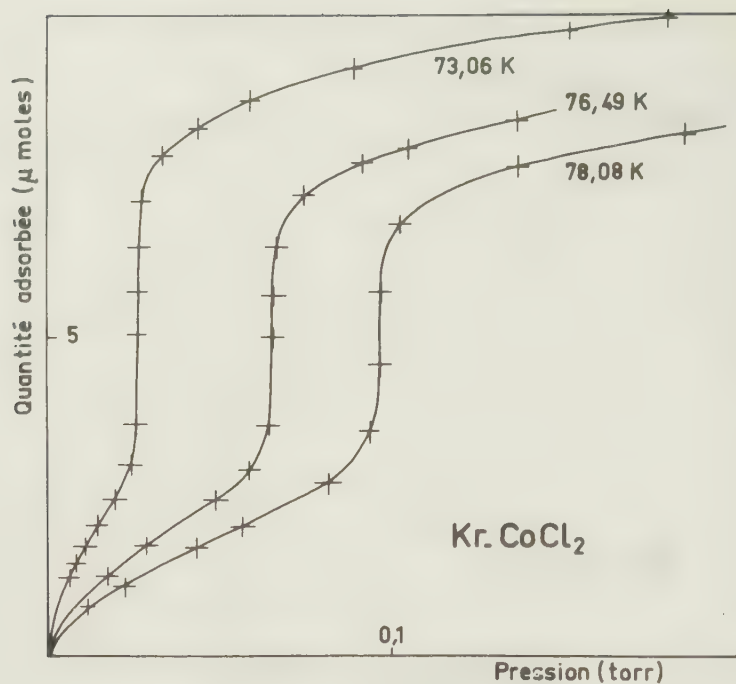


Figure 213 - Isotherme d'adsorption de Kr sur CoCl₂.
Région de la première couche (échantillon n° 3).

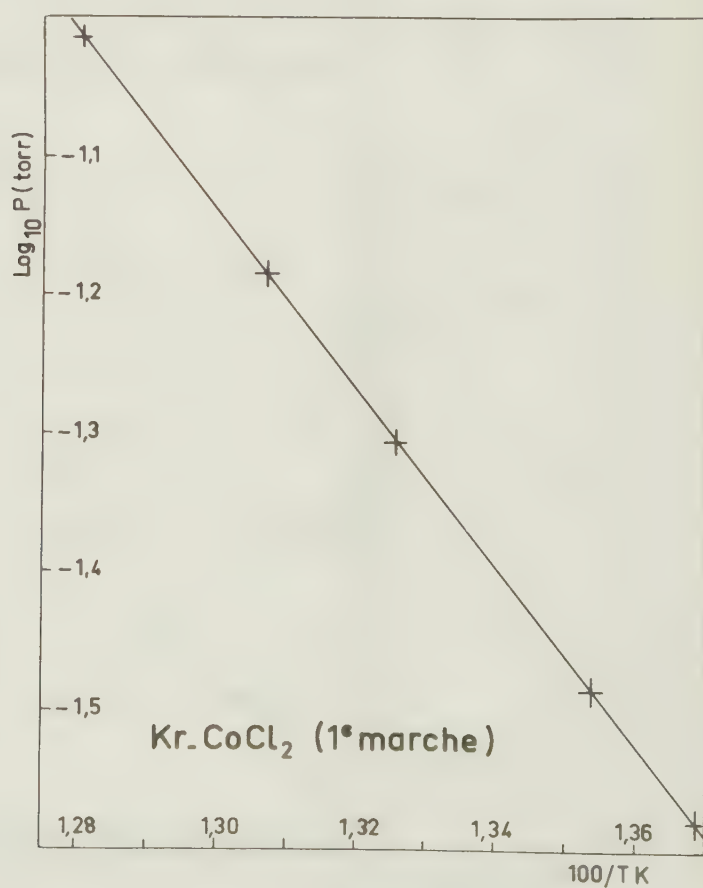


Figure 214 - Pression de condensation bidimensionnelle
en première couche de Kr sur CoCl₂.

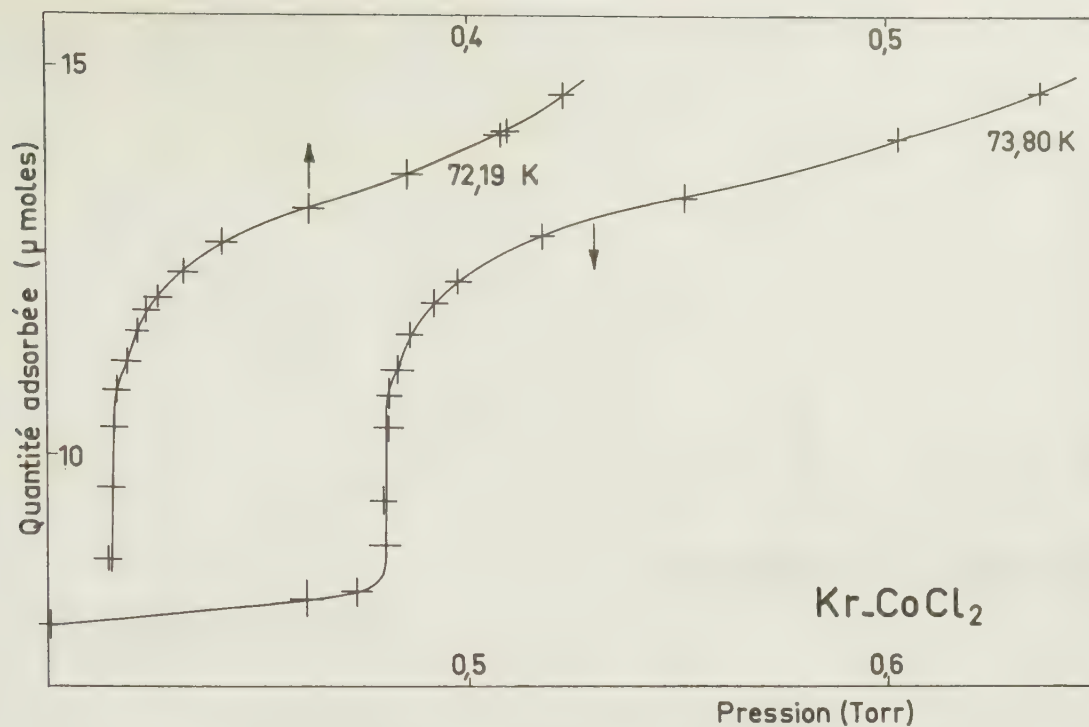


Figure 215 - Isothermes d'adsorption de Kr sur CoCl₂.
Région de la deuxième couche (échantillon n° 1).

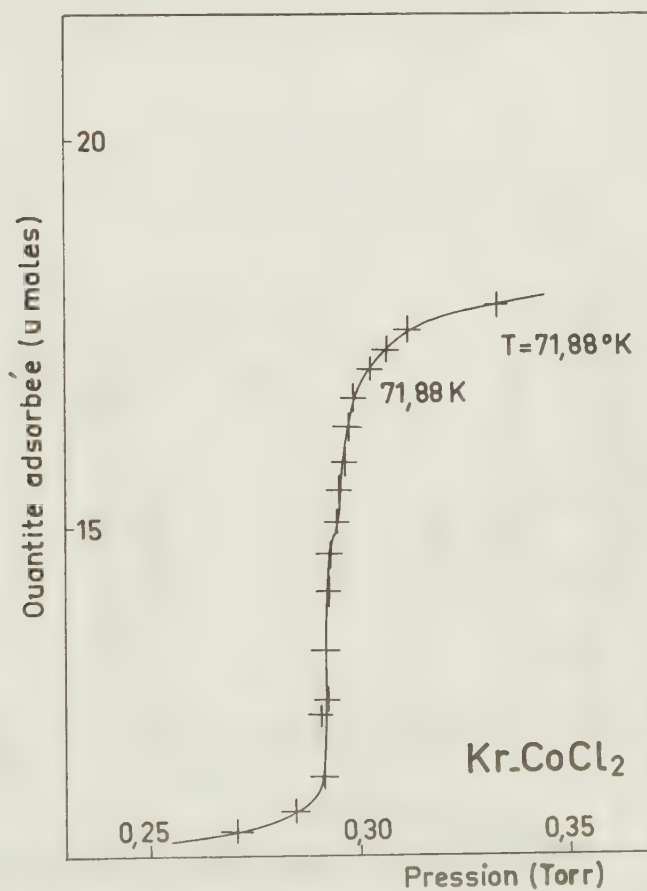


Figure 216 - Isotherme d'adsorption de Kr sur CoCl₂.
Région de la deuxième couche (échantillon n° 2).

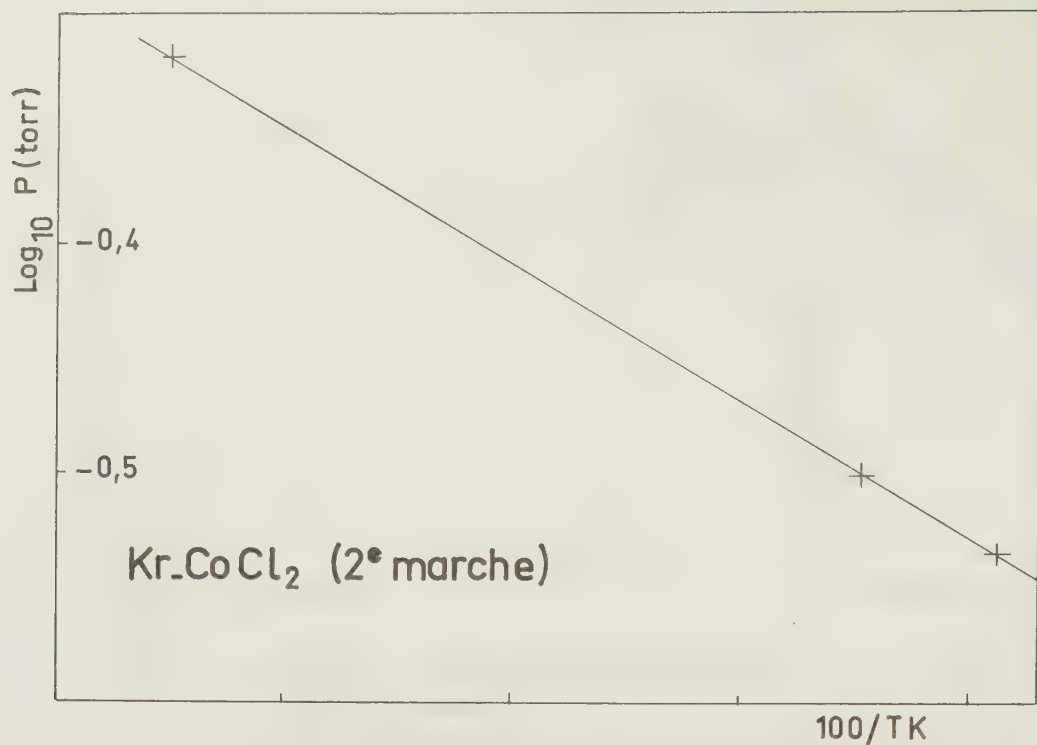


Figure 217 - Pression de condensation bidimensionnelle en deuxième couche de Kr sur CoCl₂.

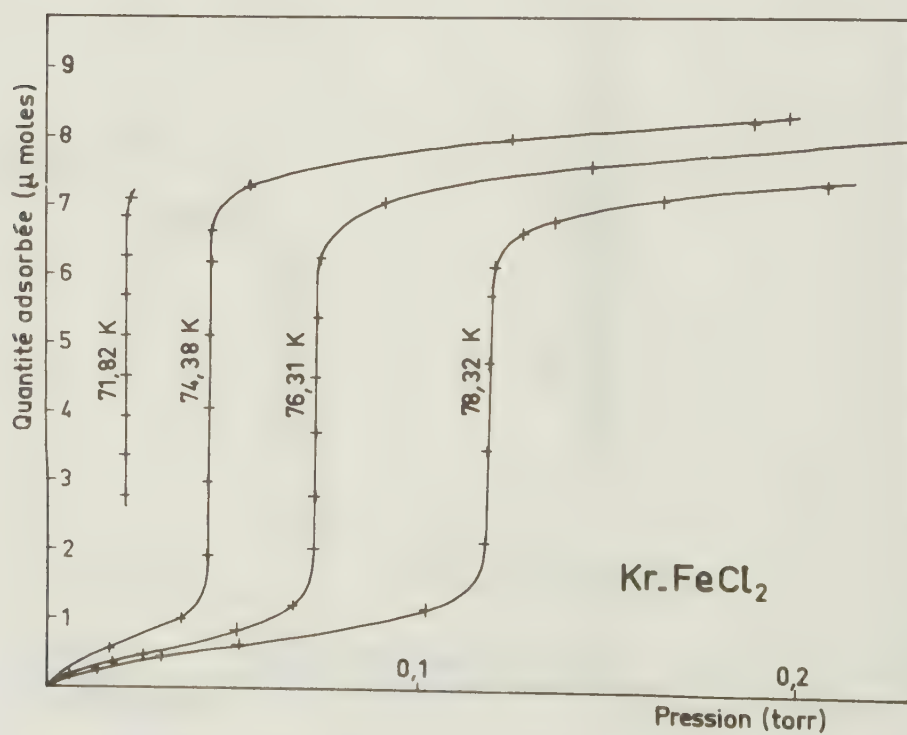


Figure 311 - Isothermes d'adsorption de Kr sur FeCl₂. Région de la première couche.

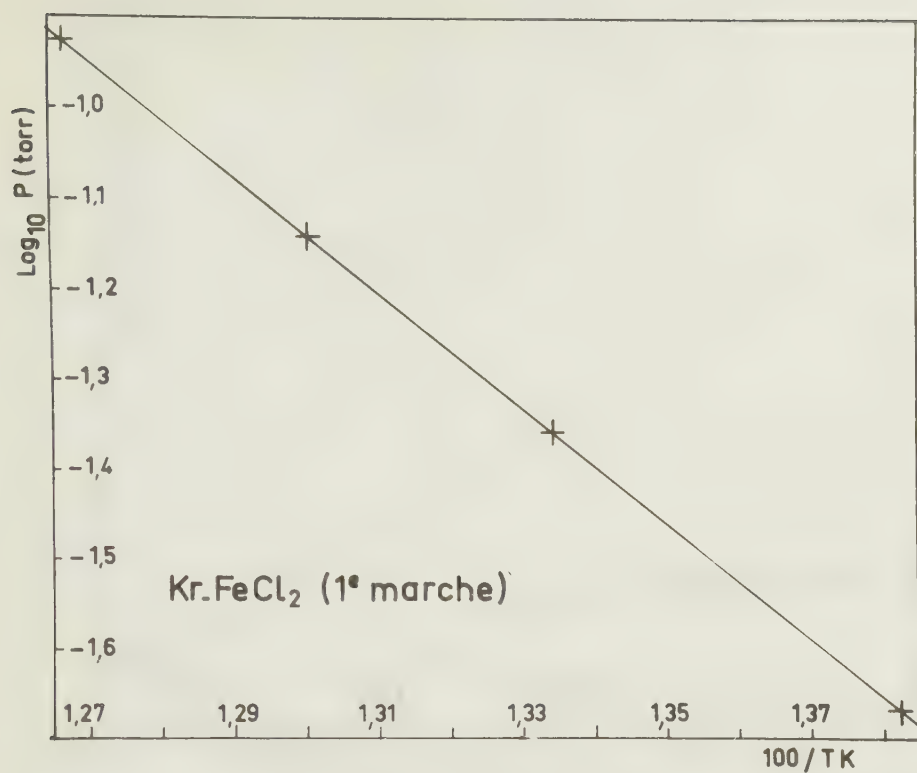


Figure 312 - Pression de condensation bidimensionnelle en première couche de Kr sur FeCl₂.

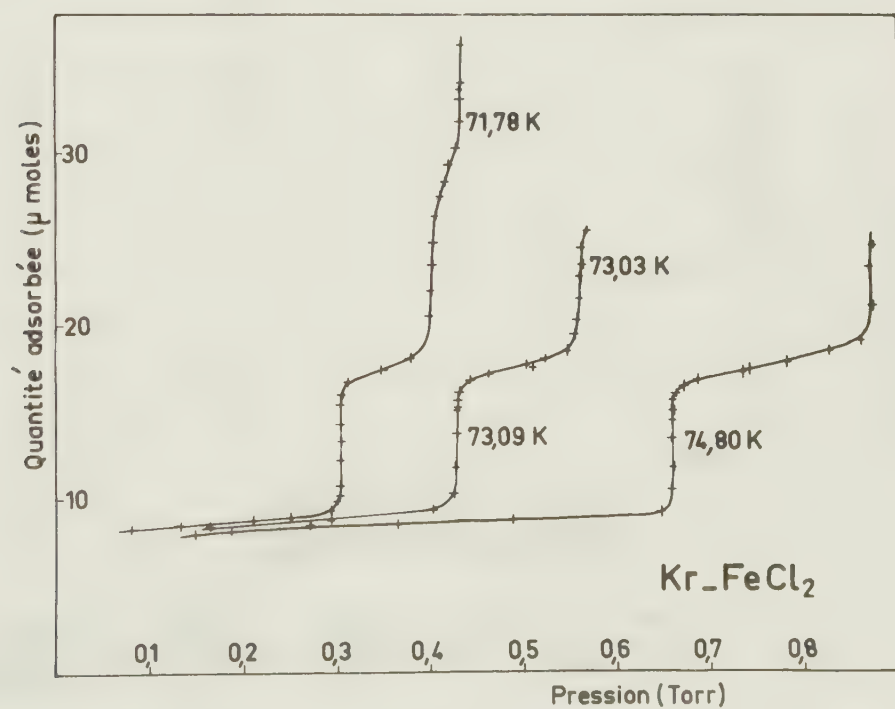


Figure 313 - Isothermes d'adsorption de Kr sur FeCl₂. Région au delà de la première couche.

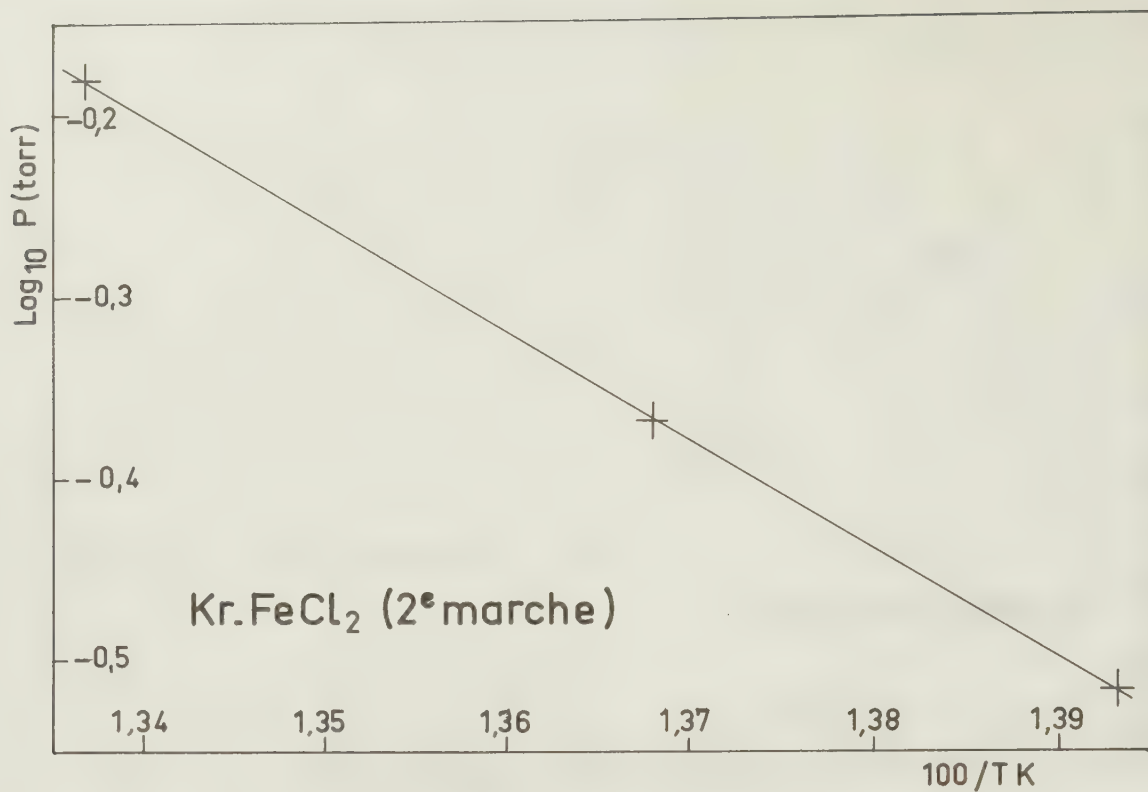


Figure 314 - Pression de condensation bidimensionnelle
en deuxième couche de Kr sur FeCl₂.

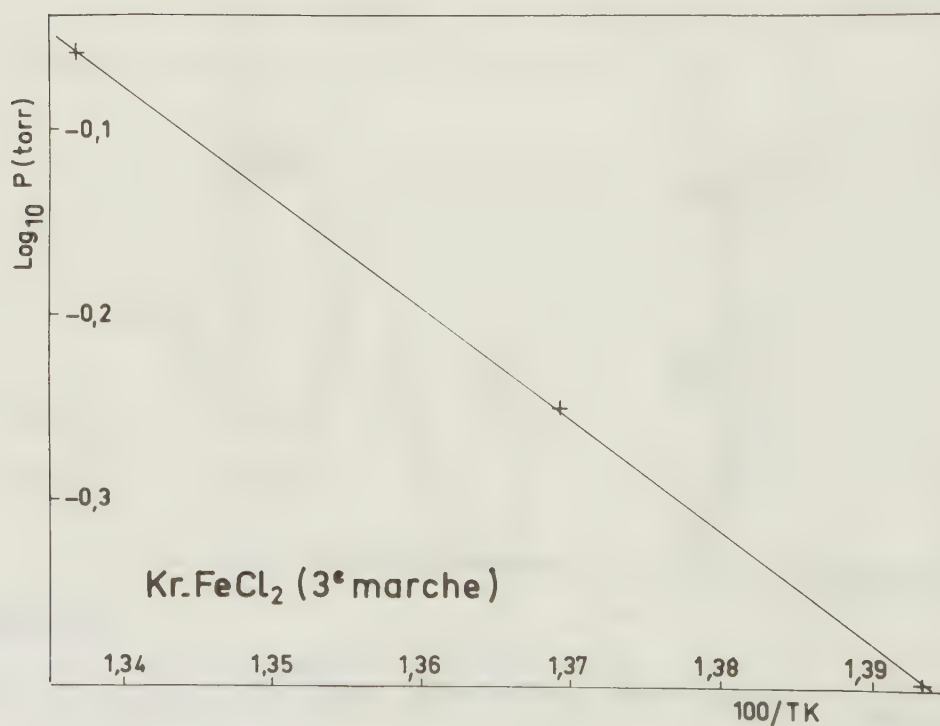


Figure 315 - Pression de condensation bidimensionnelle
en troisième couche de Kr sur FeCl₂.

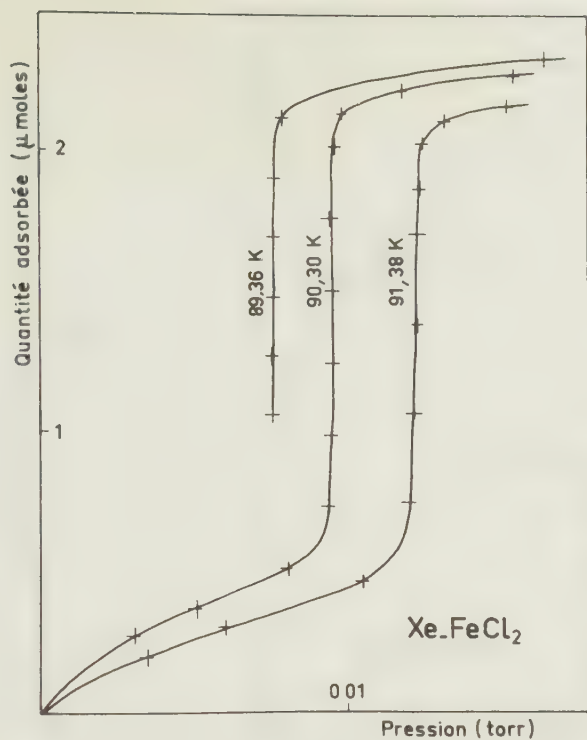


Figure 321 - Isothermes d'adsorption de Xe sur FeCl_2 .
Région de la première couche.

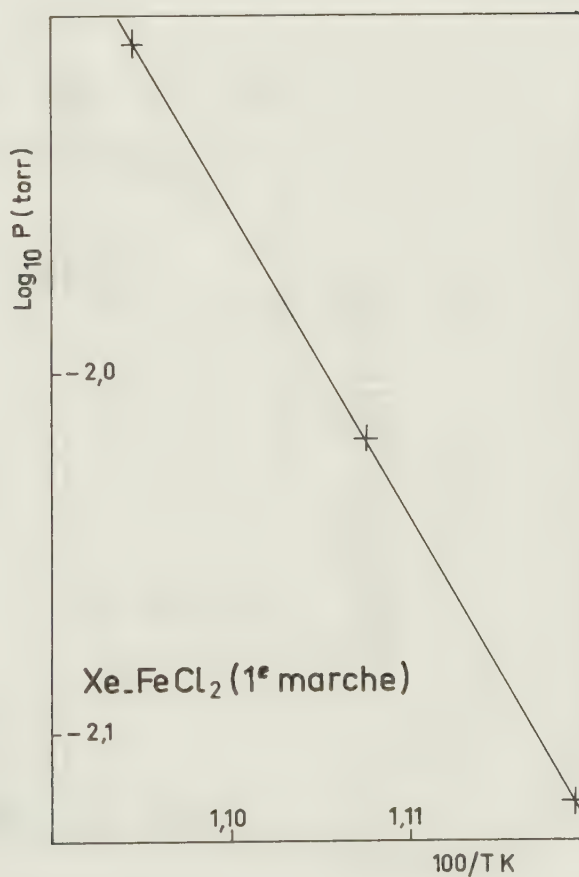


Figure 322 - Pression de condensation bidimensionnelle
en première couche de Xe sur FeCl_2 .

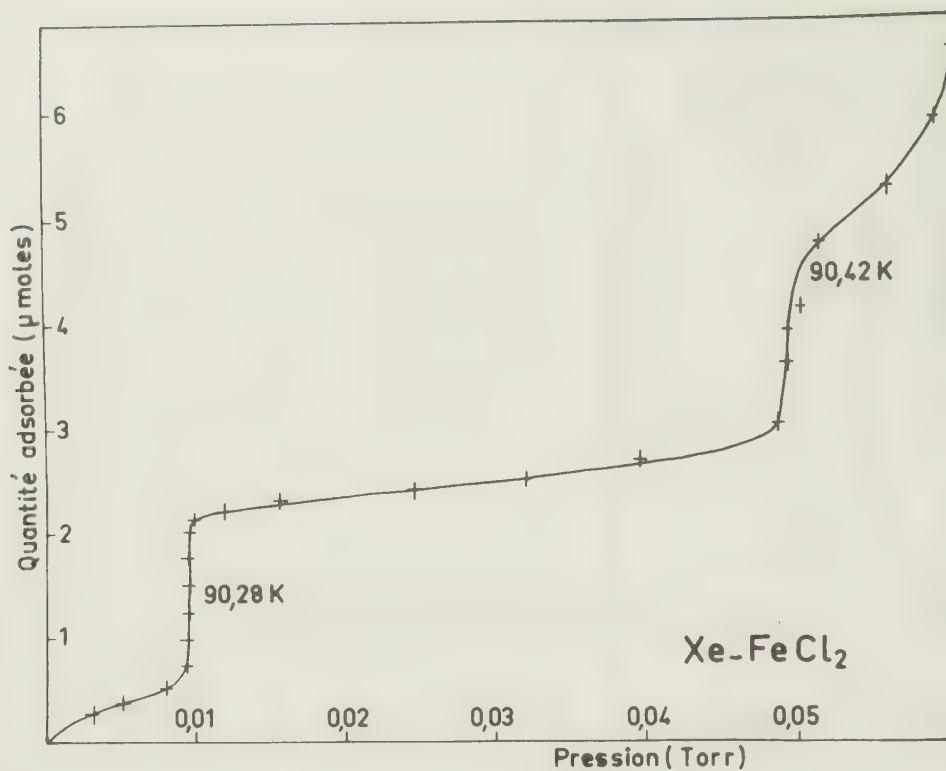


Figure 323 - Isotherme d'adsorption de Xe sur FeCl₂.

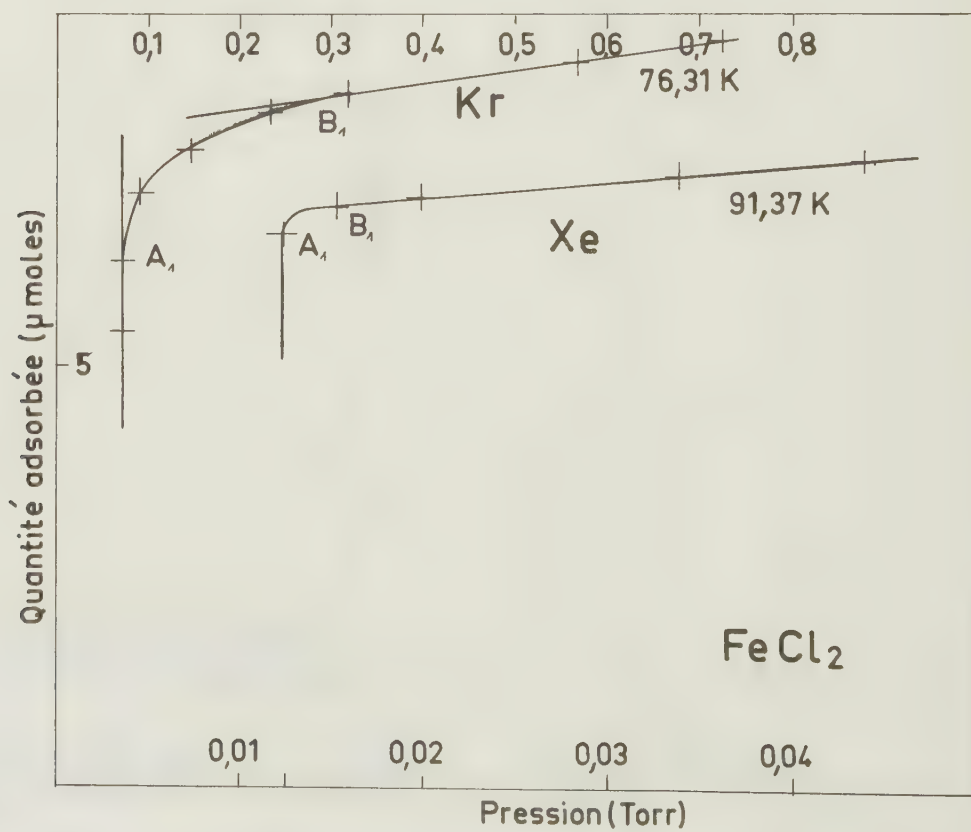


Figure 324 - Isotherme d'adsorption de Kr et Xe sur FeCl₂. Région du point B₁.

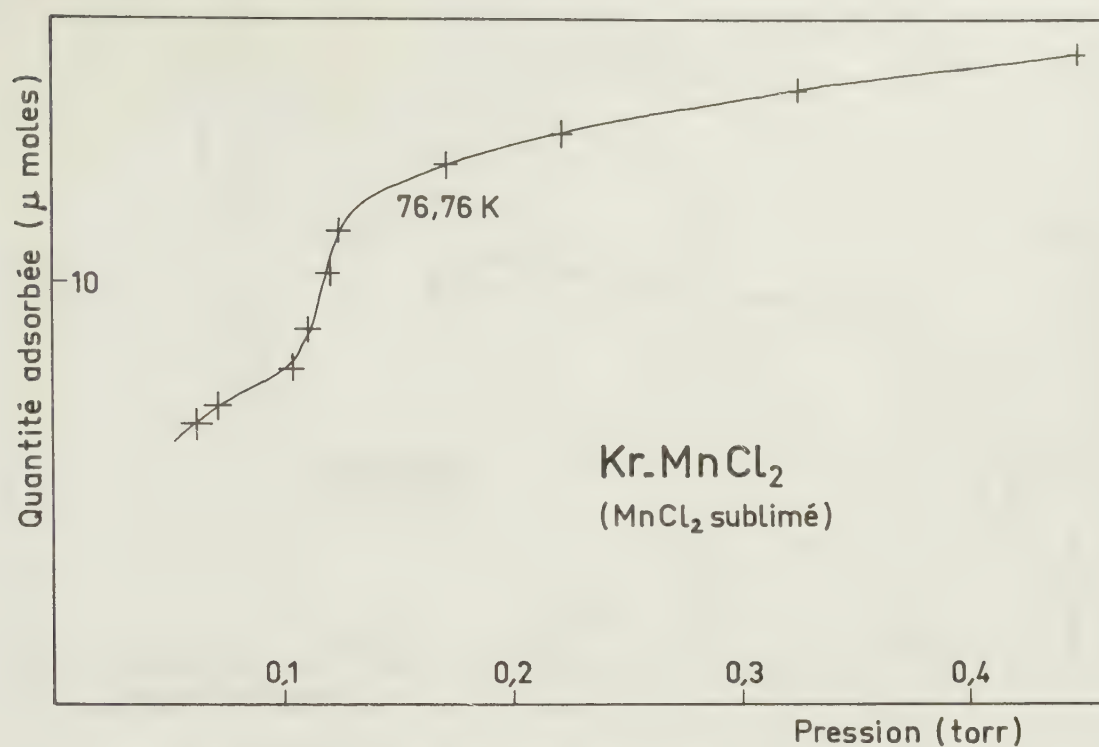


Figure 411 - Isotherme d'adsorption de Kr sur MnCl_2 .
Produit sublimé.

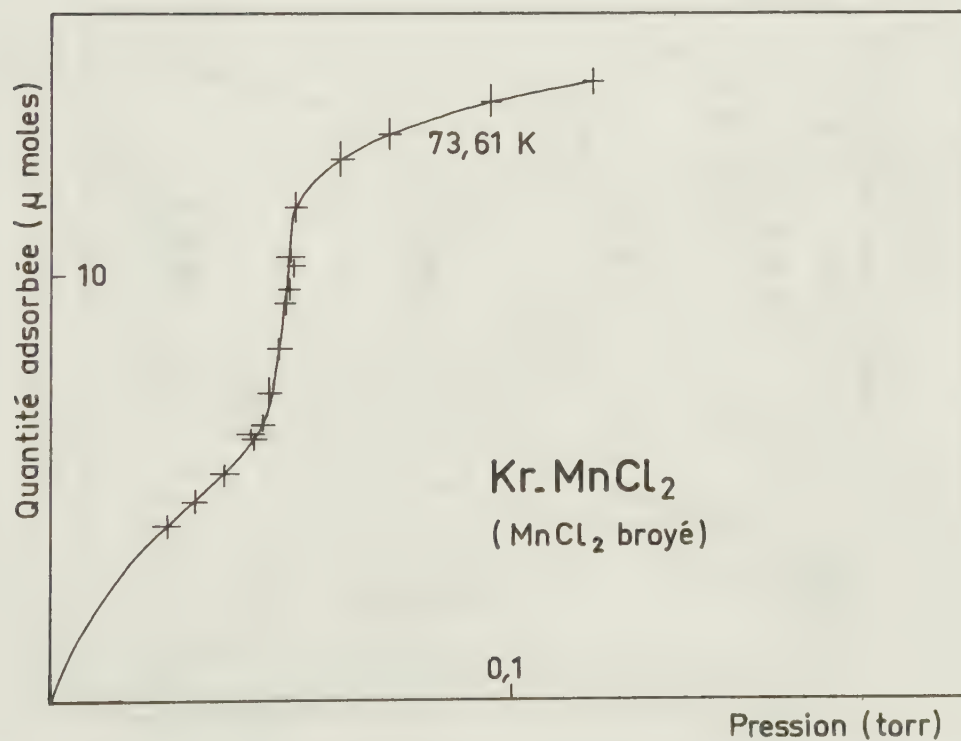


Figure 412 - Isotherme d'adsorption de Kr sur MnCl_2 .
Produit broyé.

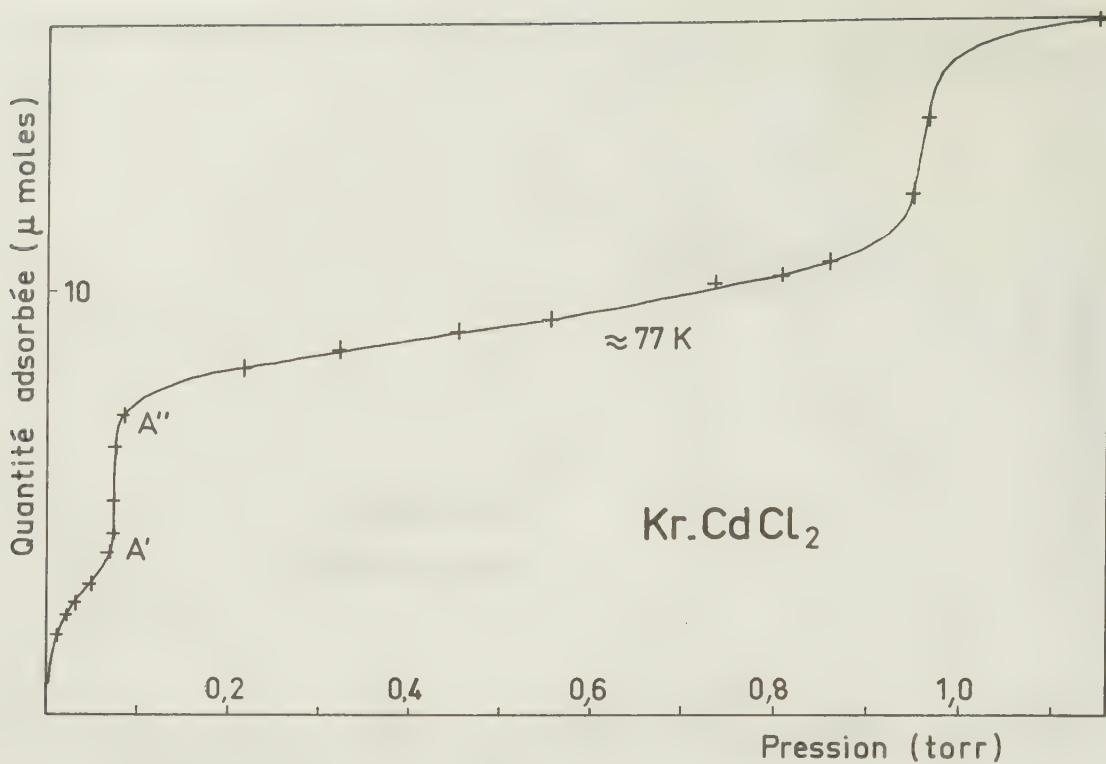


Figure 511 - Isotherme d'adsorption de Kr sur CdCl₂.
Adsorbant à surface non uniforme.

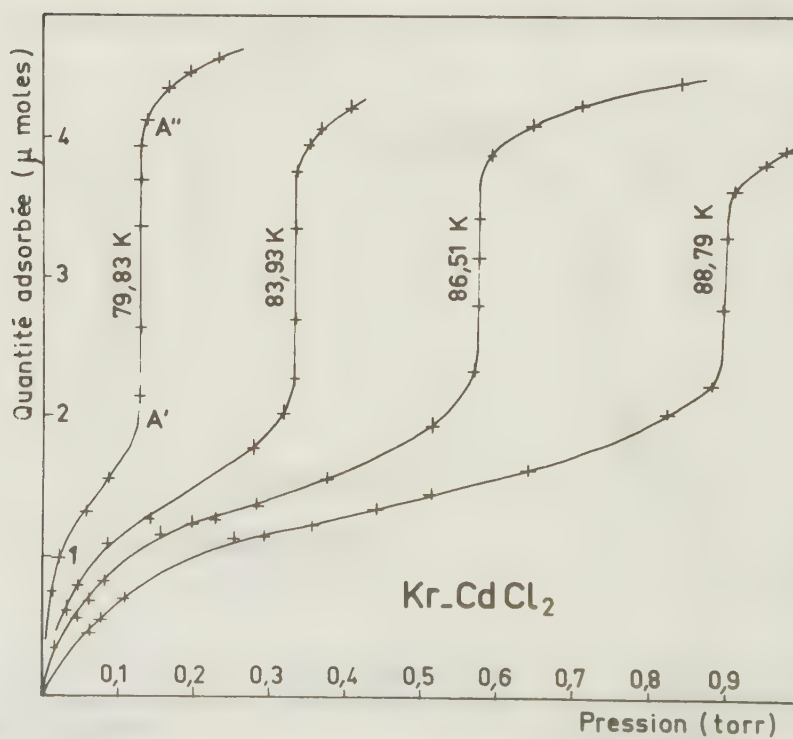


Figure 512 - Isothermes d'adsorption de Kr sur CdCl₂. Région
de la première couche. Adsorbant à surface non uniforme.

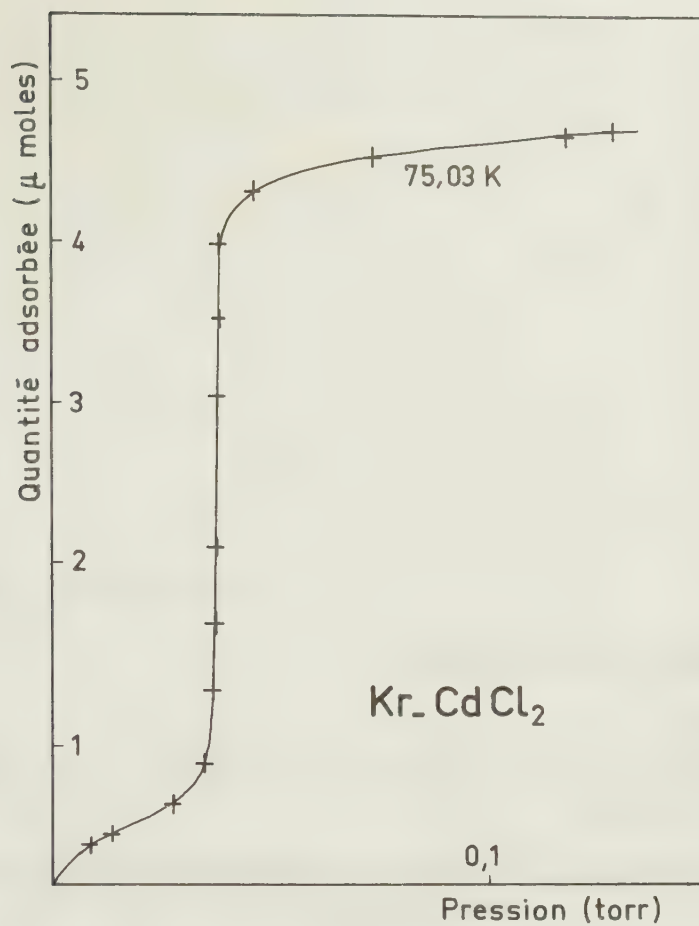


Figure 513 - Isothermes d'adsorption de Kr sur CdCl₂.
Région de la première couche.

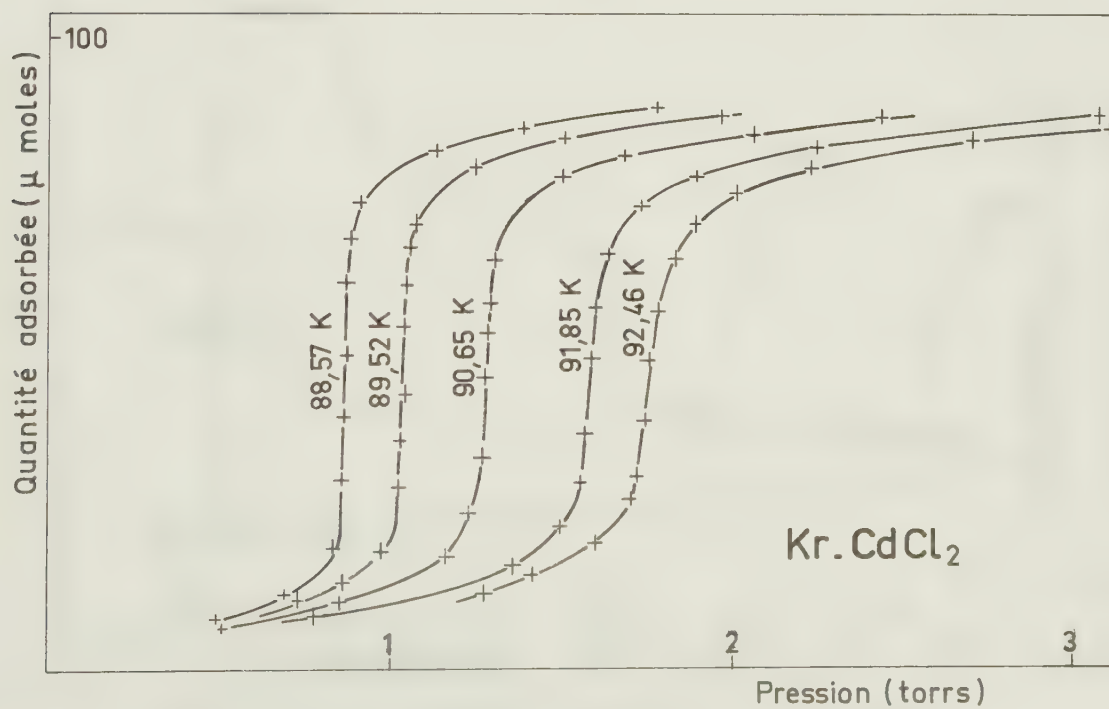


Figure 514 - Isothermes d'adsorption de Kr sur CdCl₂.
Région de la première couche.

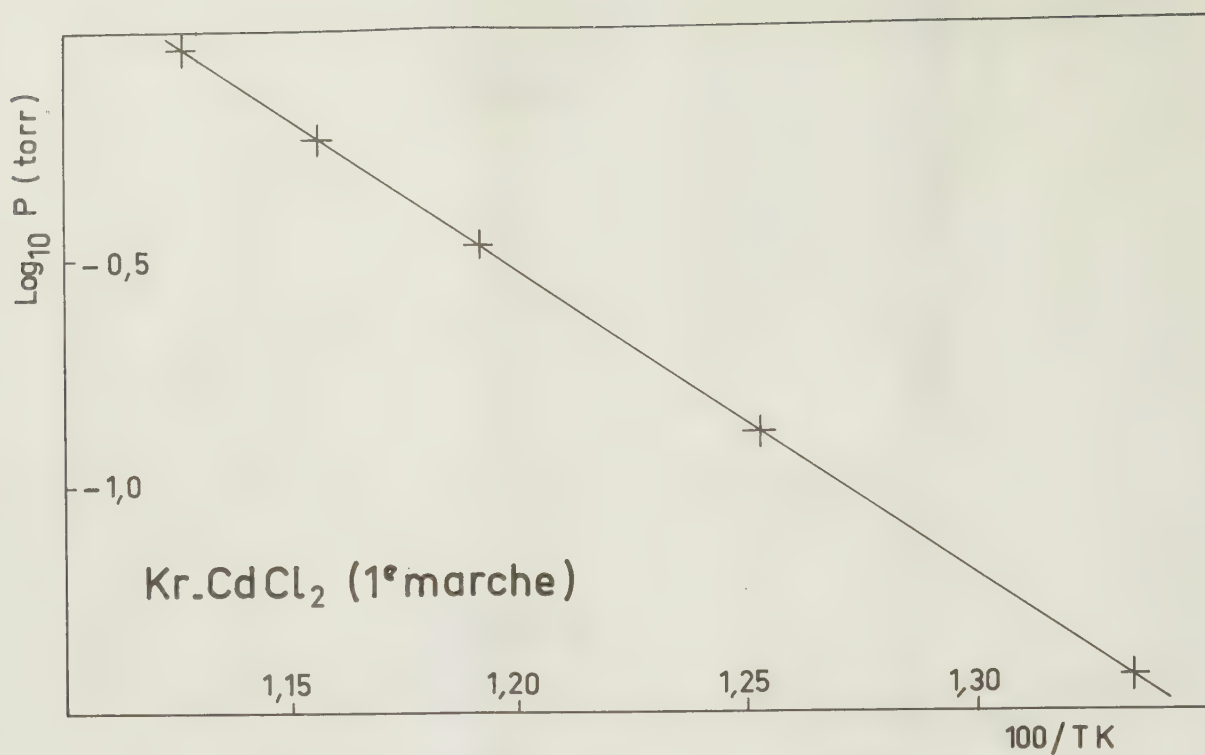


Figure 515 - Pression de condensation bidimensionnelle en première couche de Kr sur CdCl₂.

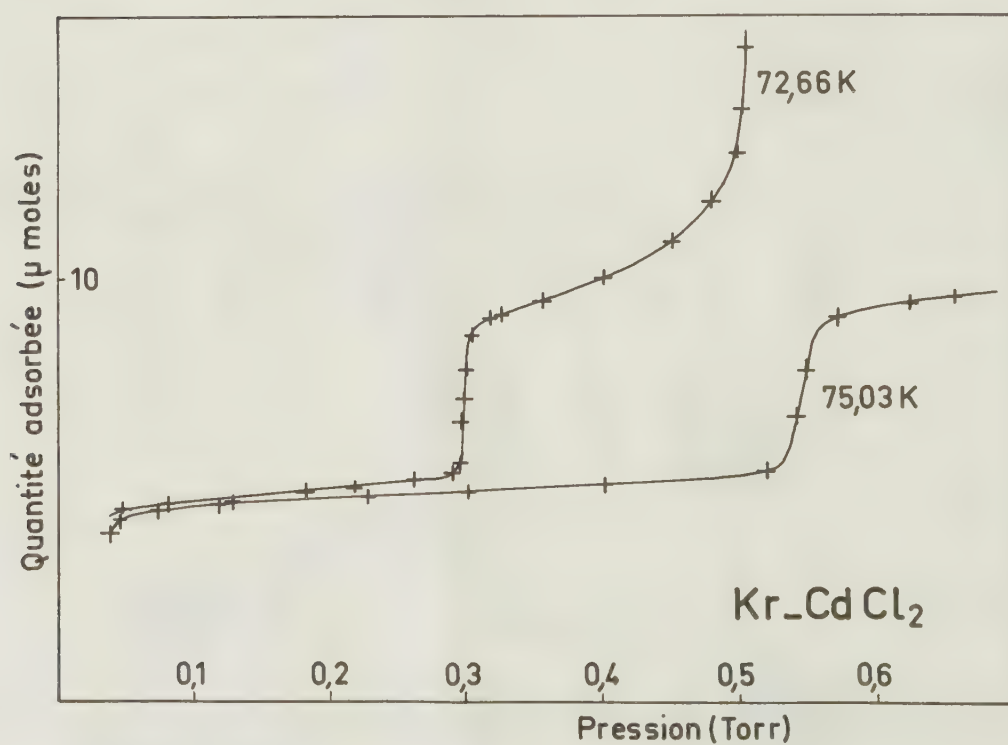


Figure 516 - Isothermes d'adsorption de Kr sur CdCl₂. Région de la deuxième couche.

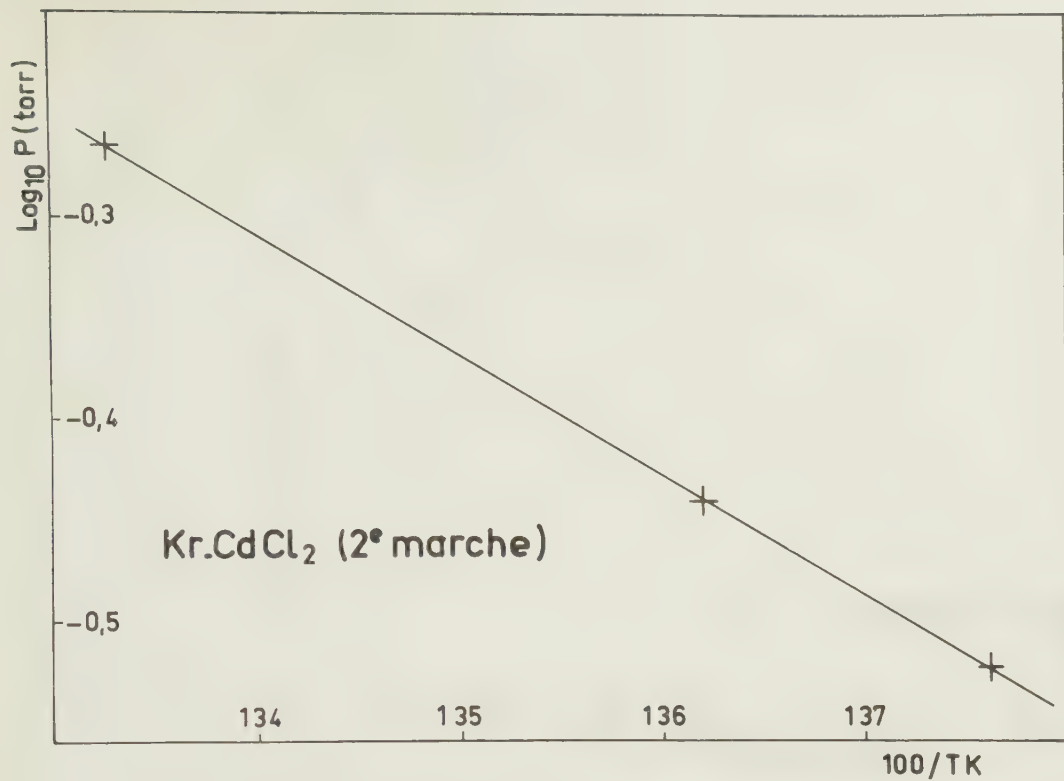


Figure 517 - Pression de condensation bidimensionnelle en deuxième couche de Kr sur CdCl₂.

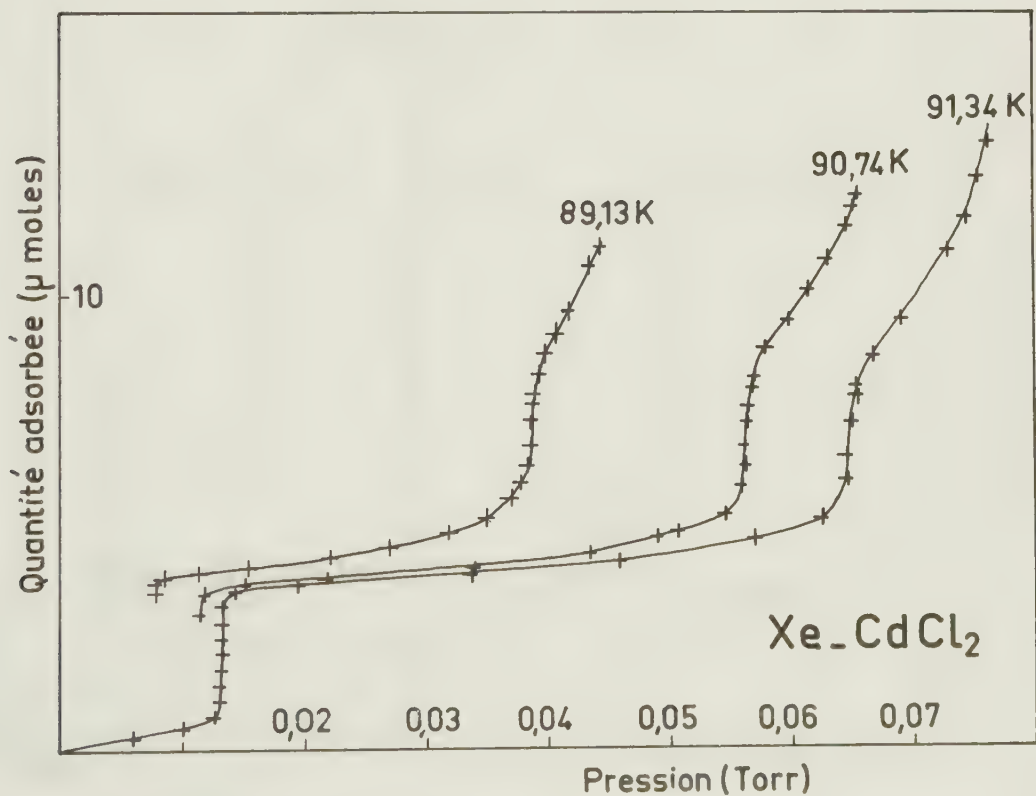


Figure 521 - Isothermes d'adsorption de Xe sur CdCl₂.

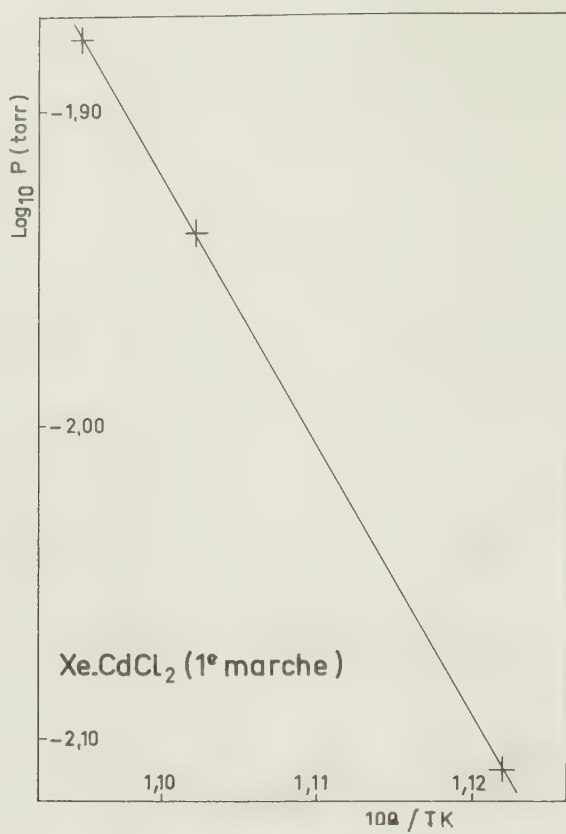


Figure 522 - Pression de condensation bidimensionnelle en première couche de Xe sur CdCl_2 .

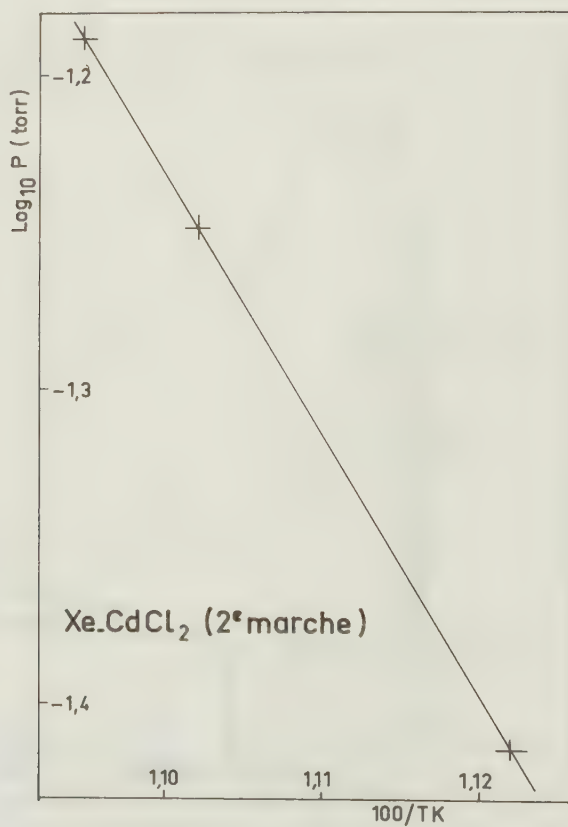


Figure 523 - Pression de condensation bidimensionnelle en deuxième couche de Xe sur CdCl_2 .

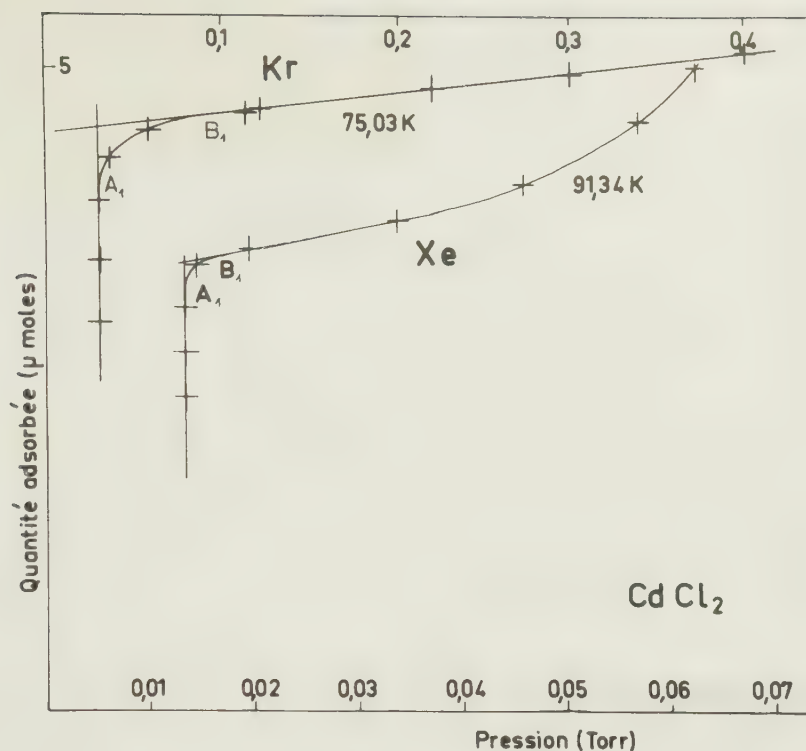


Figure 524 - Isothermes d'adsorption de Kr et Xe sur CdCl_2 .
Région du point B_1 .

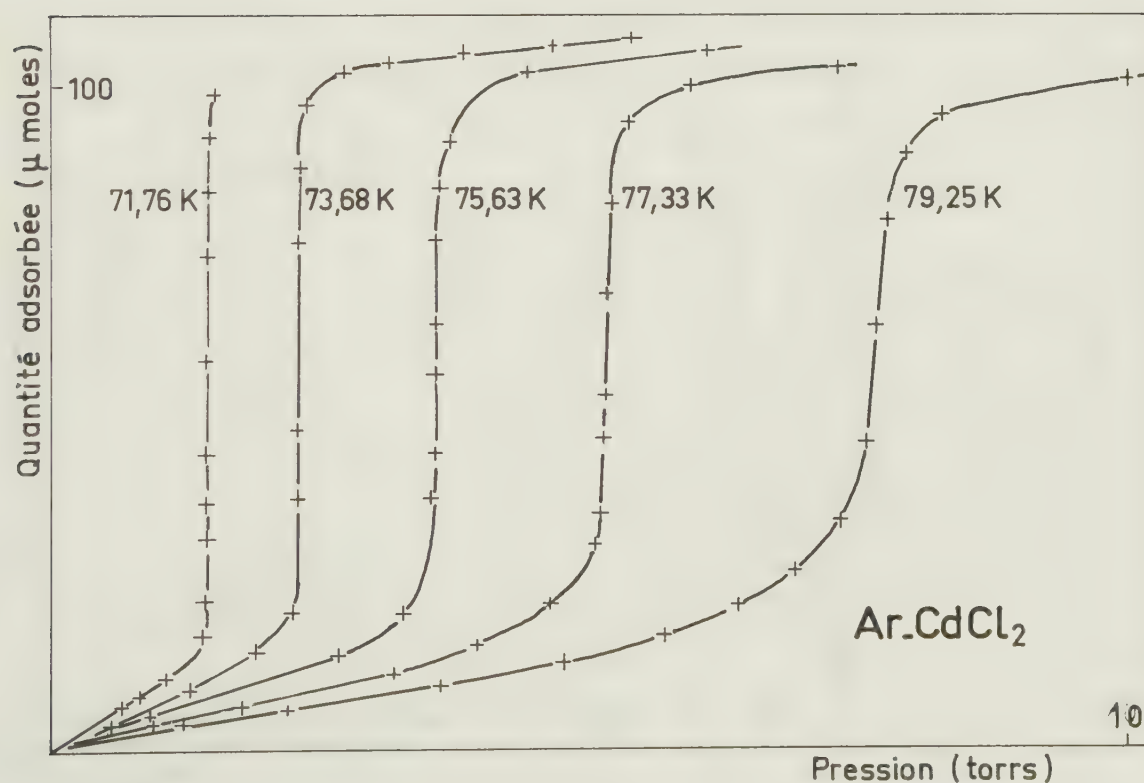


Figure 541 - Isothermes d'adsorption de Ar sur CdCl_2 .
Région de la première couche.

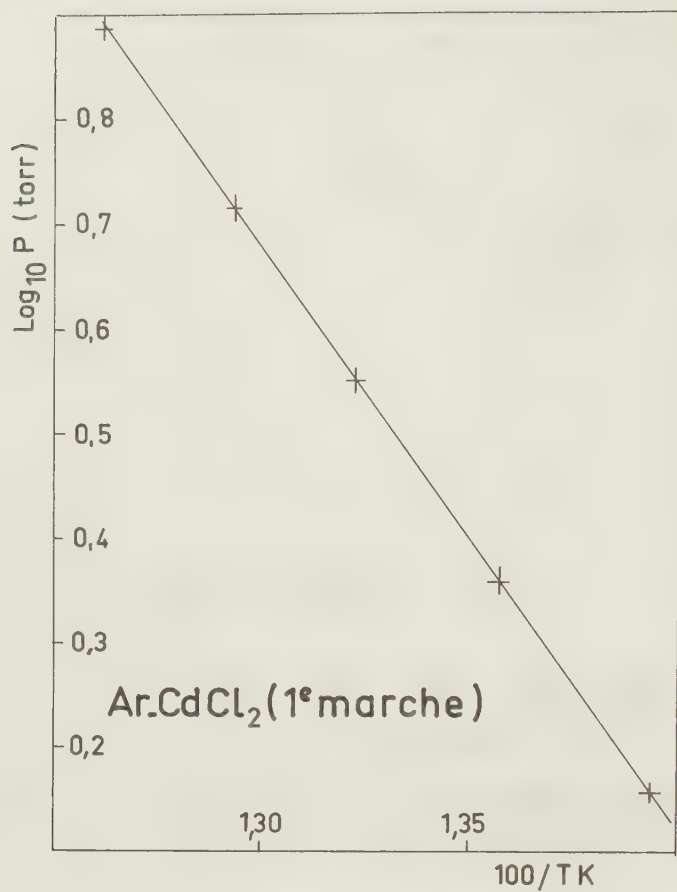


Figure 542 - Pression de condensation bidimensionnelle en première couche de Ar sur CdCl₂.

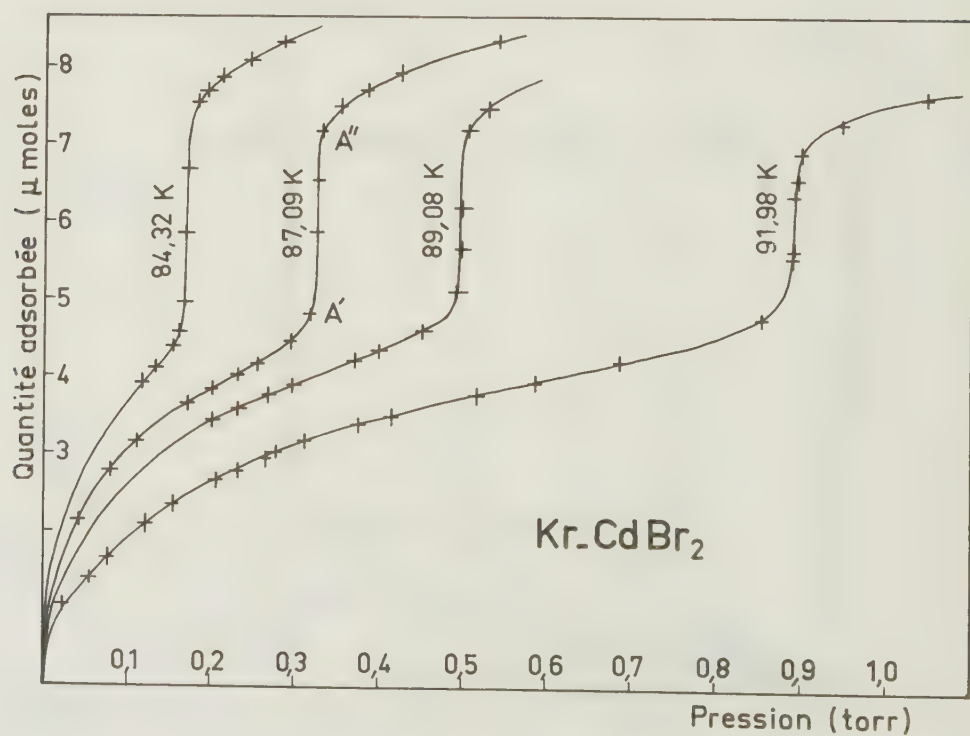


Figure 611 - Isothermes d'adsorption de Kr sur CdBr₂. Région de la première couche. Adsorbant à surface non uniforme.

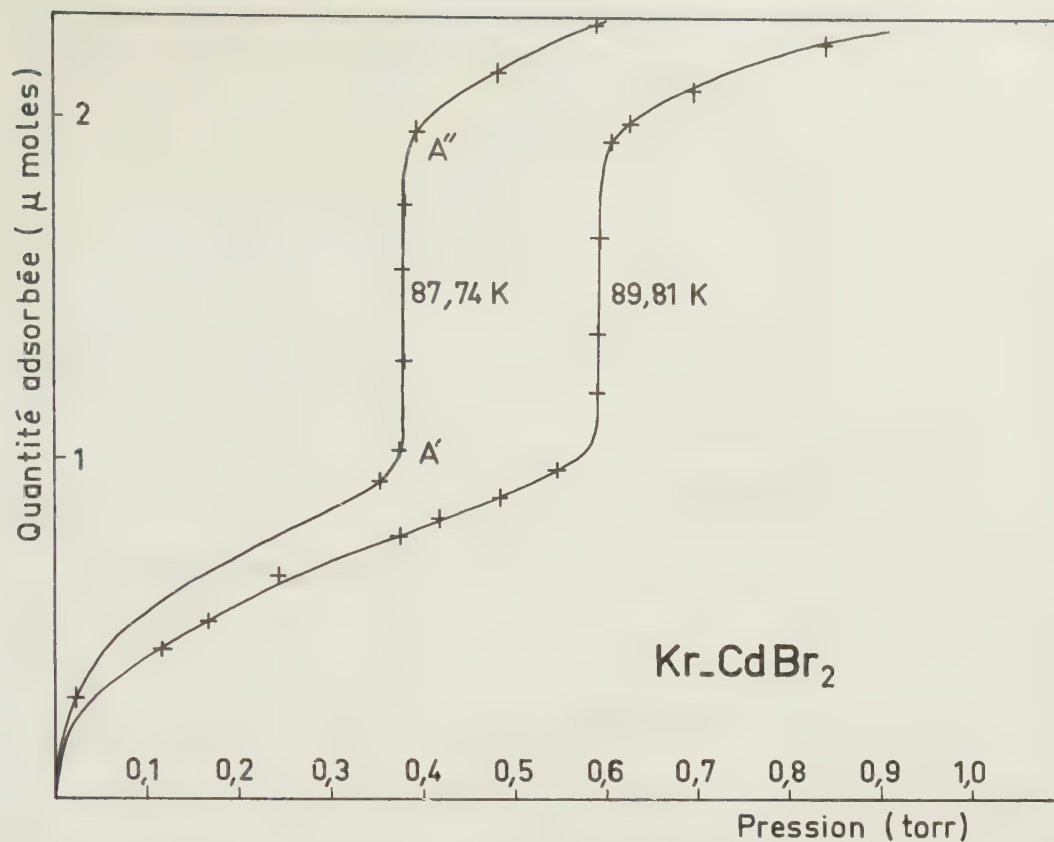


Figure 612 - Isothermes d'adsorption de Kr sur CdBr_2 .
Région de la première couche, Adsorbant à surface non uniforme.

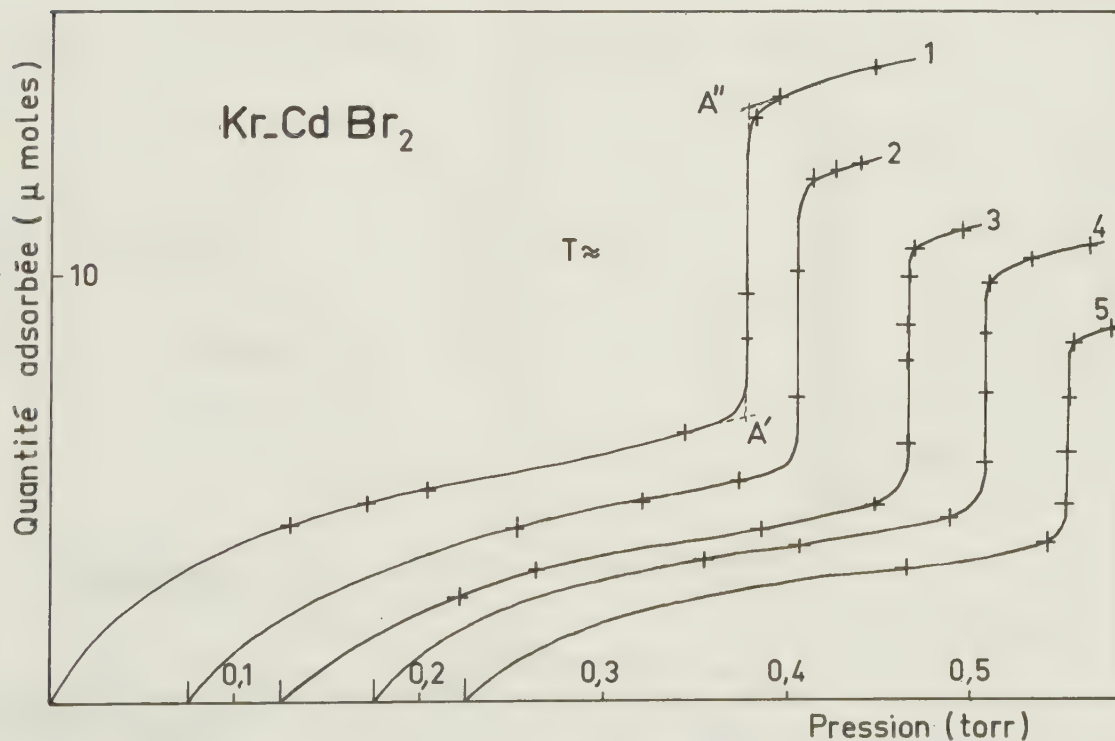


Figure 613 - Evolution des isothermes d'adsorption de Kr sur un échantillon de CdBr_2 soumis à des traitements thermiques successifs (Voir tableau 4.2).

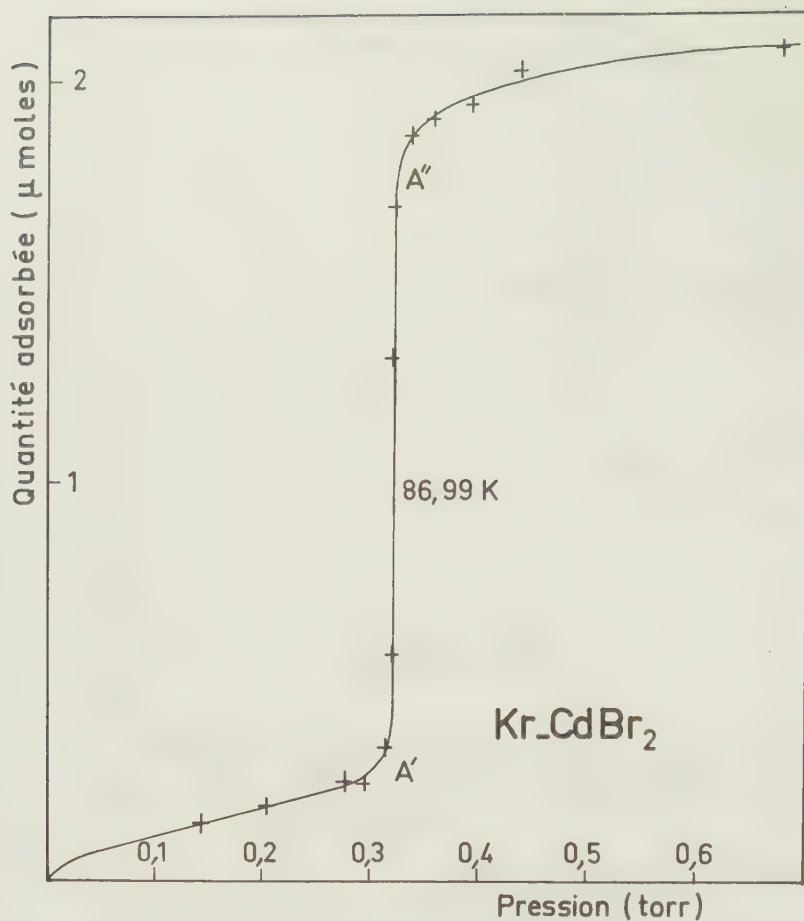


Figure 614 - Isotherme d'adsorption de Kr sur CdBr₂.
Région de la première couche.

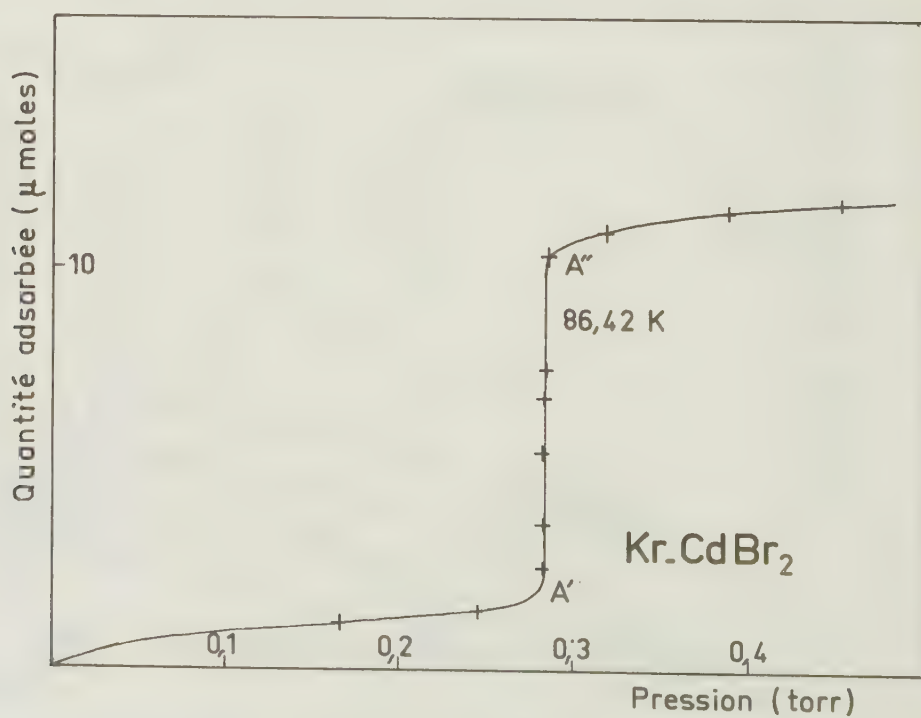


Figure 614' - Isotherme d'adsorption de Kr sur CdBr₂.
Région de la première couche.

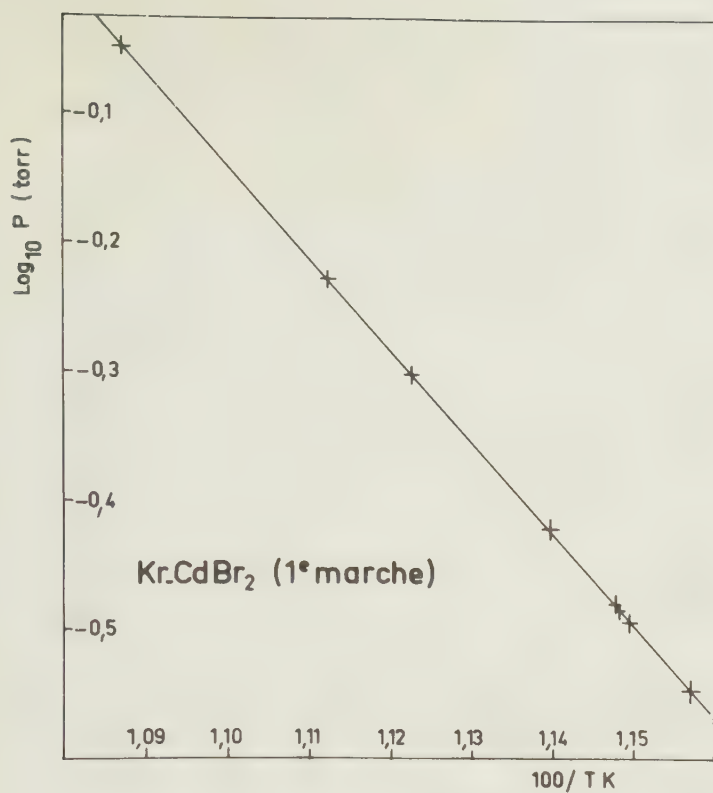
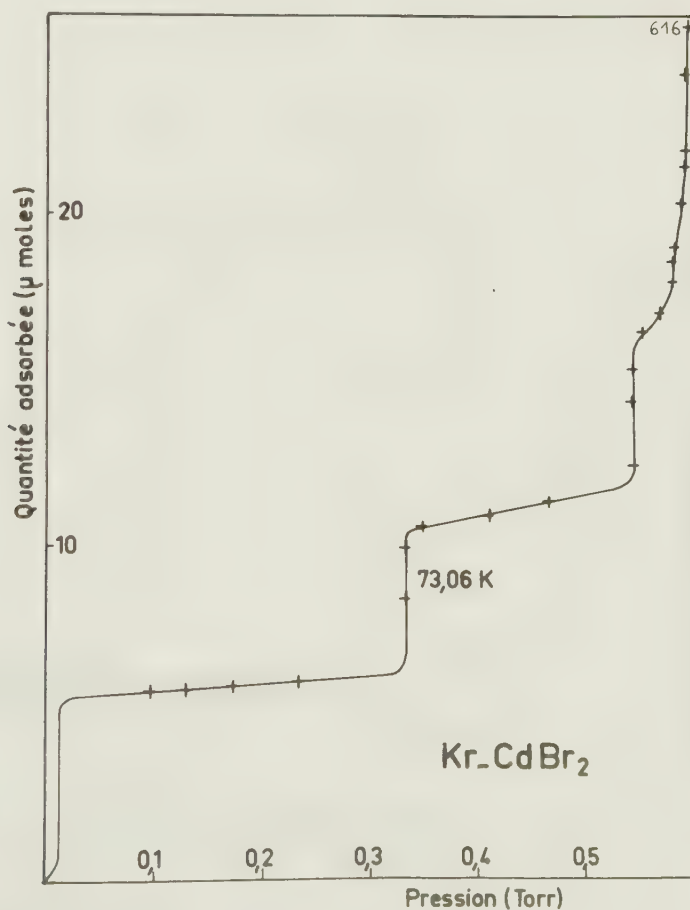


Figure 615 - Pression de condensation bidimensionnelle en première couche de Kr sur CdBr₂.



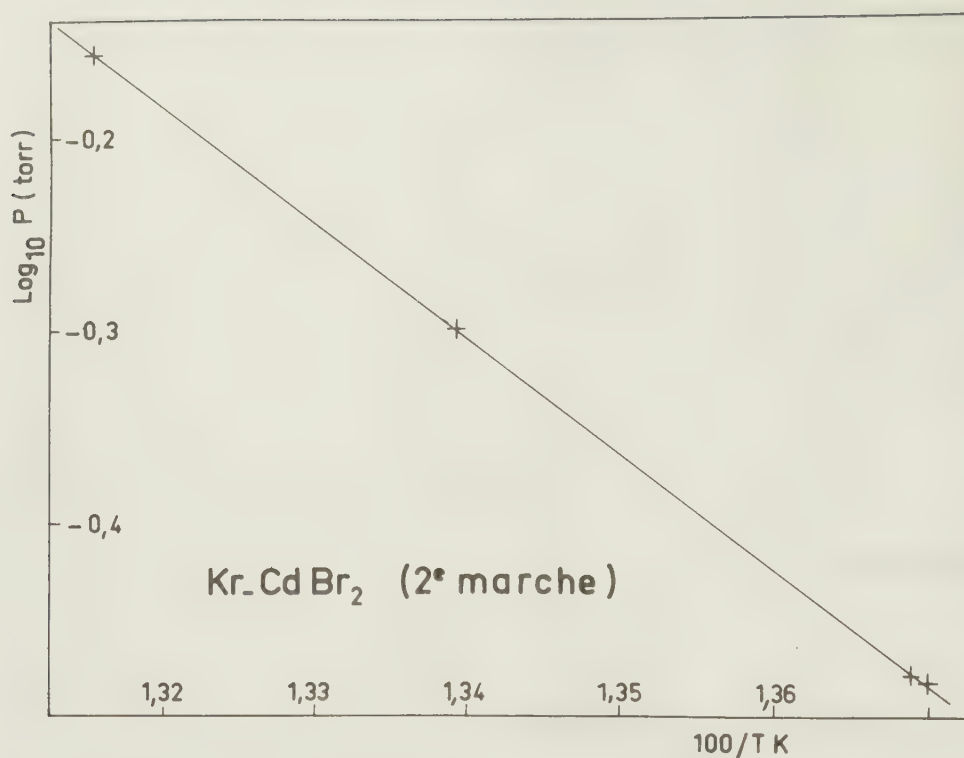


Figure 617 - Pression de condensation bidimensionnelle en deuxième couche de Kr sur CdBr_2 .

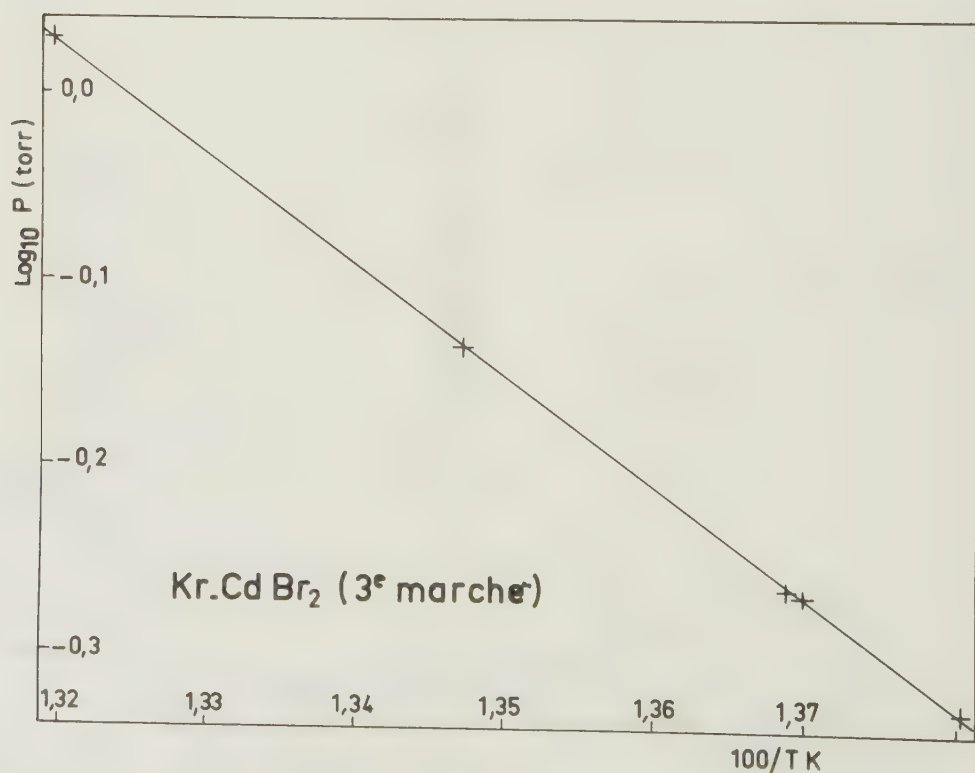


Figure 618 - Pression de condensation bidimensionnelle en troisième couche de Kr sur CdBr_2 .

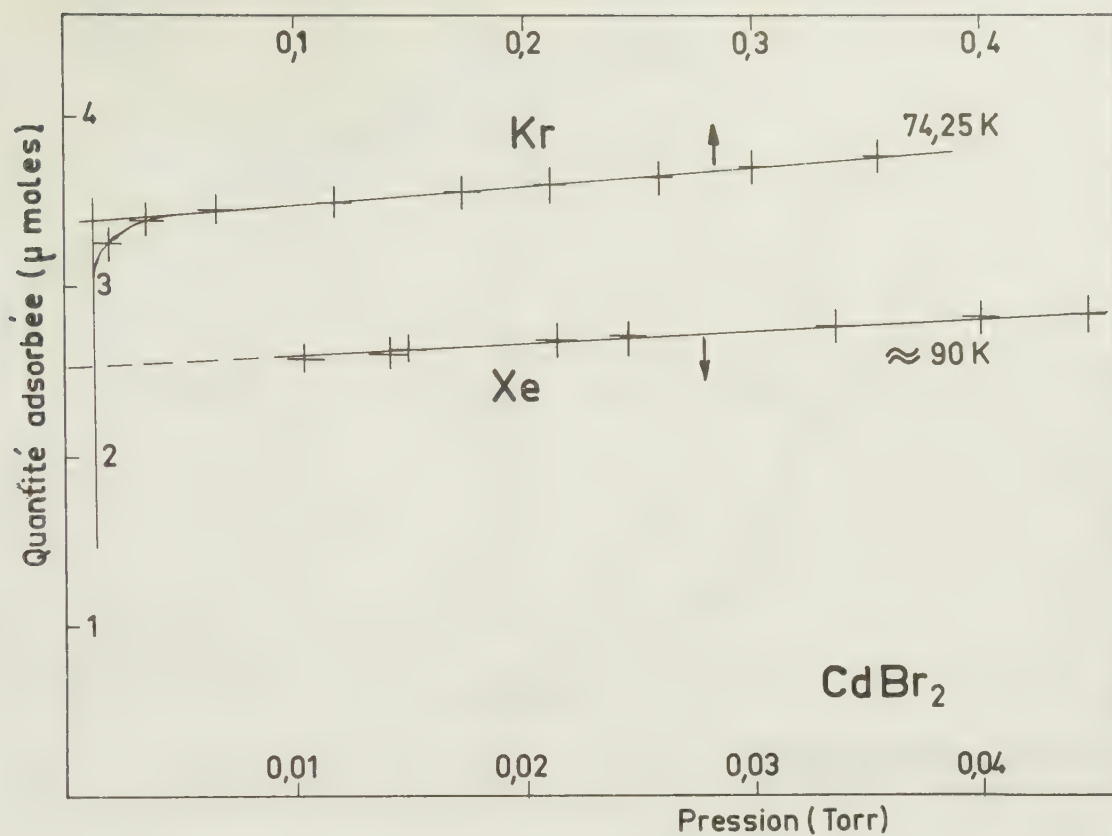


Figure 619 - Isothermes d'adsorption de Kr et Xe sur CdBr_2 .
Région du point B_1 .

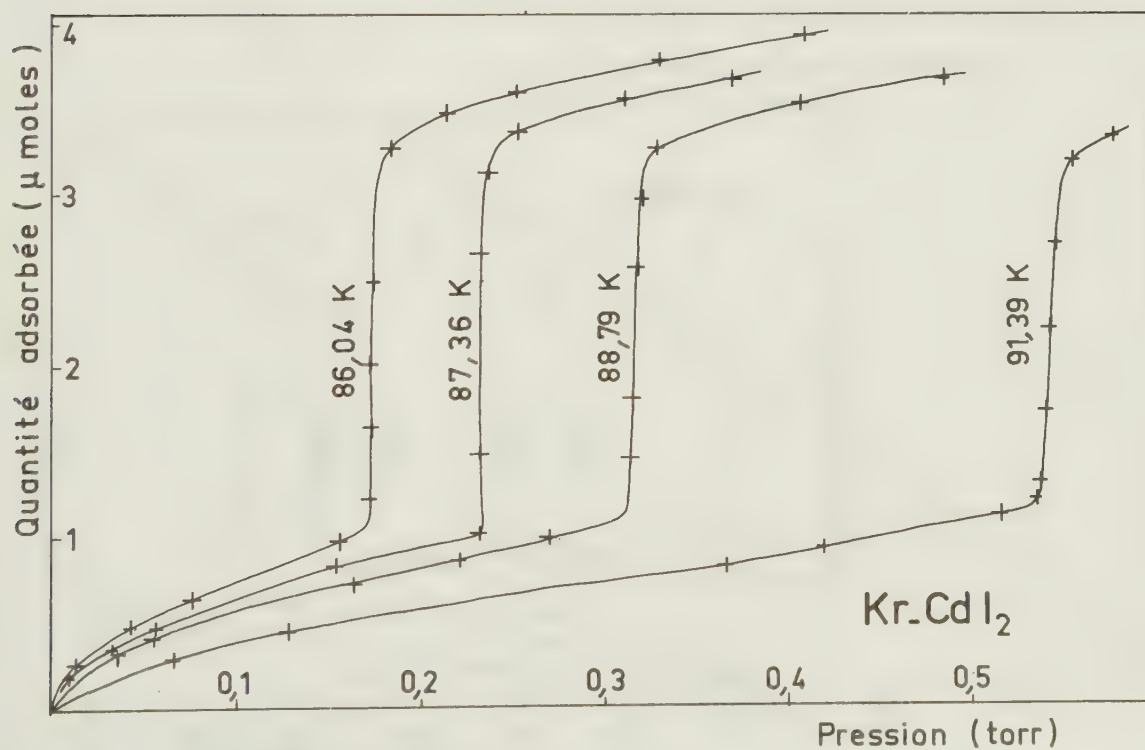


Figure 711 - Isothermes d'adsorption de Kr sur CdI_2 . Région
de la première couche.

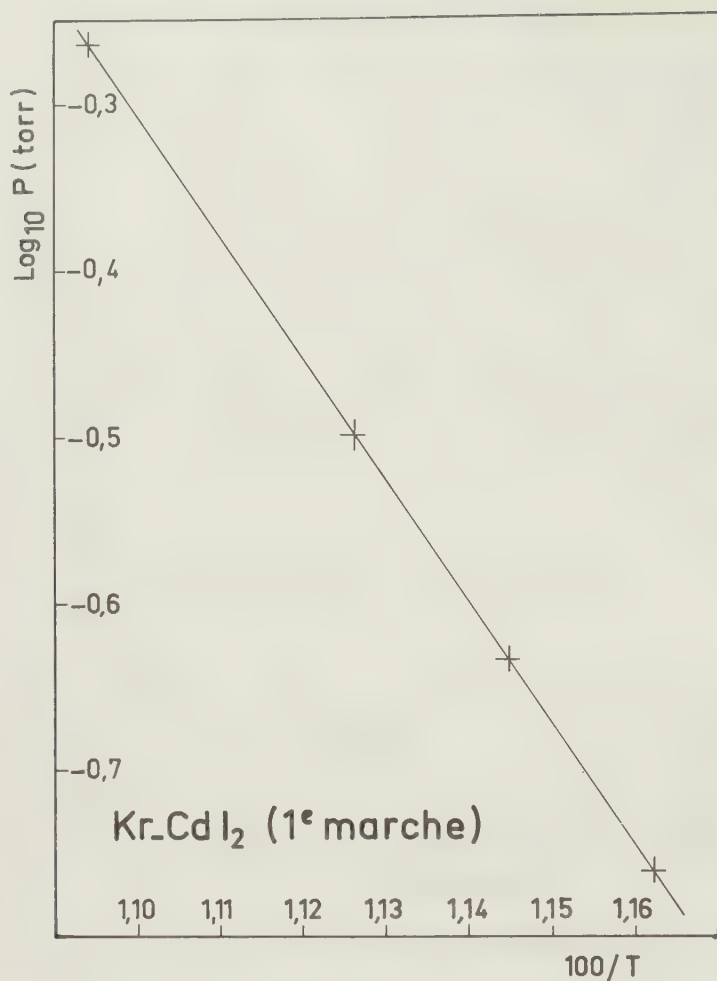


Figure 712 - Pression de condensation bidimensionnelle en première couche de Kr sur CdI₂.

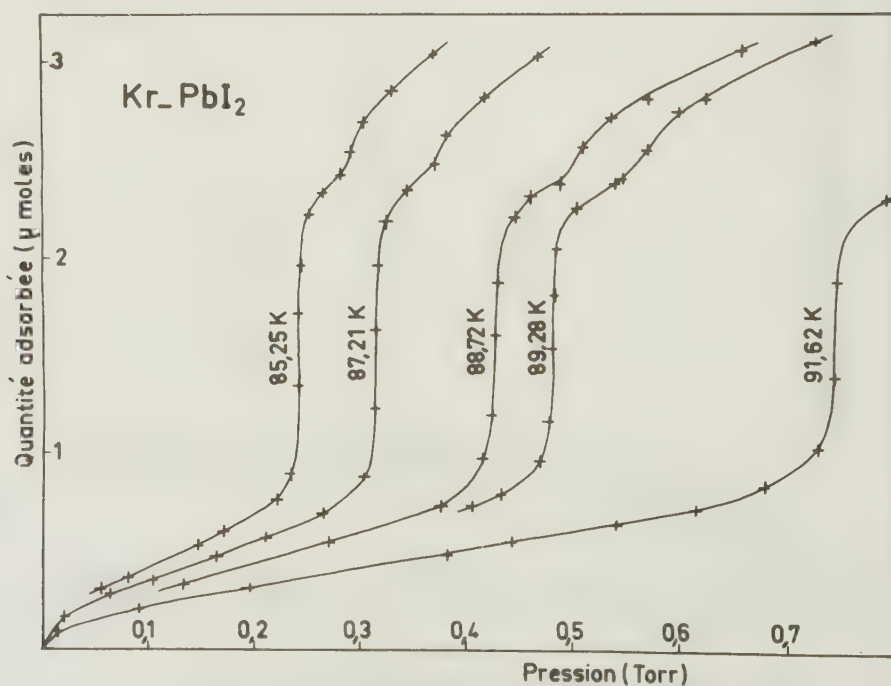


Figure 811 - Isothermes d'adsorption de Kr sur PbI₂. Région de la première couche. L'adsorbant est le produit commercial Prolabo.

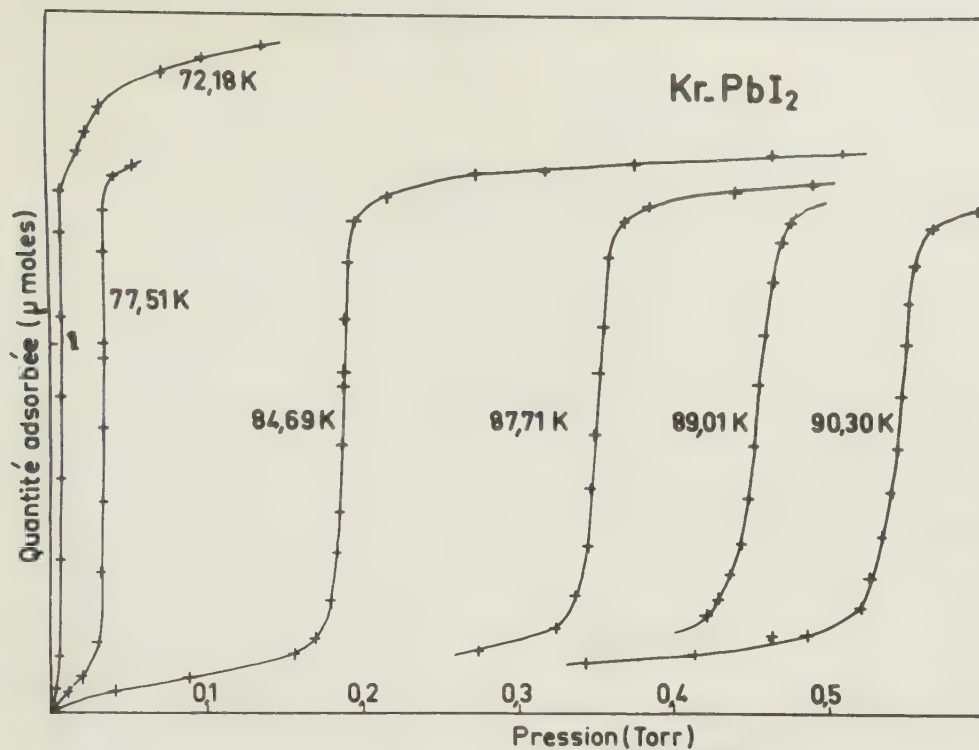


Figure 812 - Isothermes d'adsorption de Kr sur PbI_2 . Région de la première couche. Adsorbant préparé par précipitation en solution aqueuse.

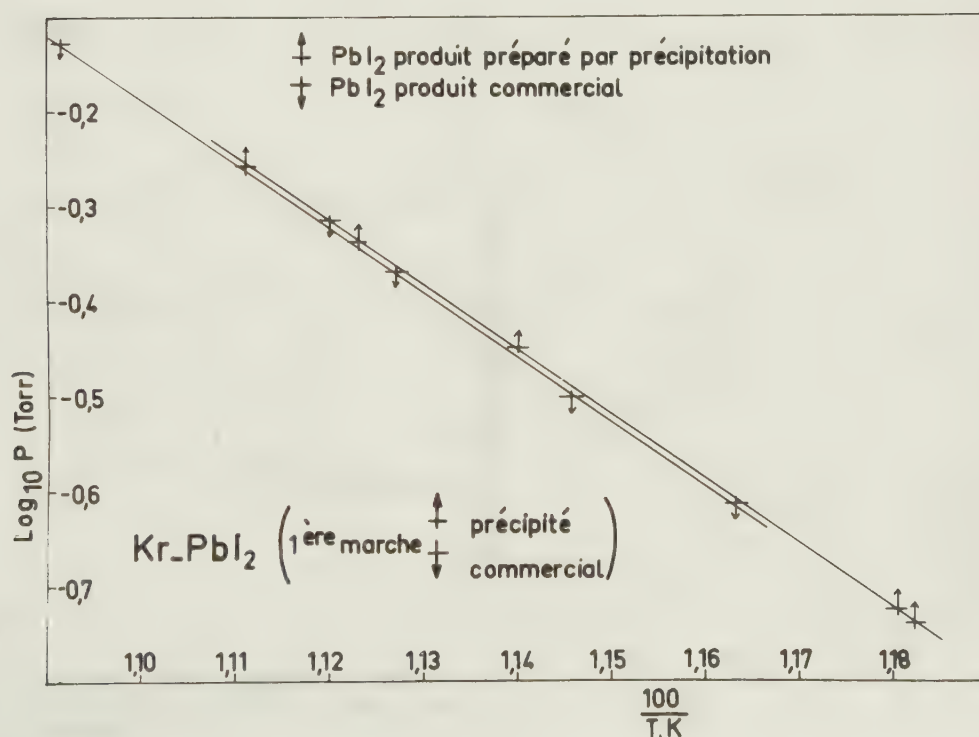


Figure 813 - Pression de condensation bidimensionnelle en première couche de Kr sur PbI_2 .

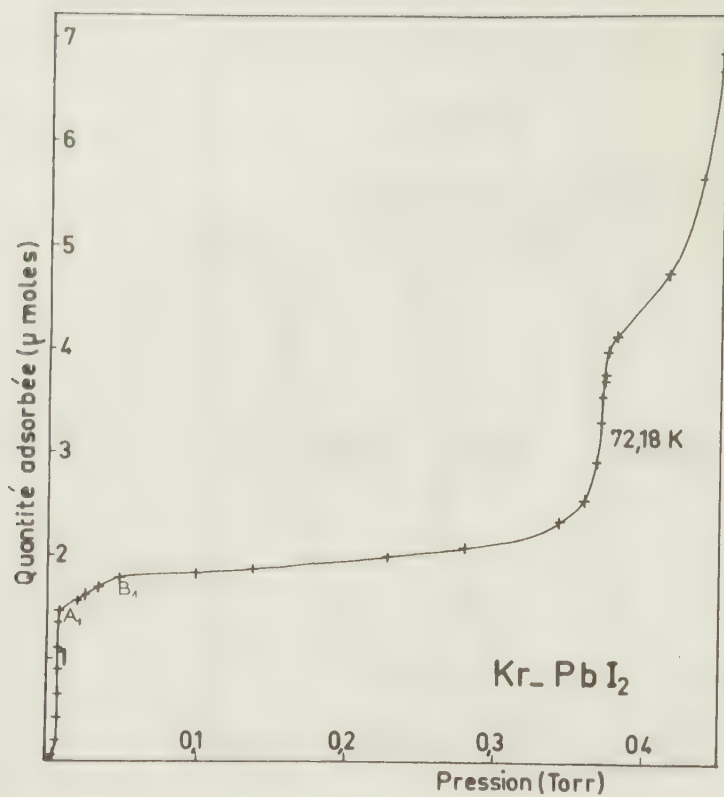


Figure 814 - Isotherme d'adsorption de Kr sur PbI_2 .

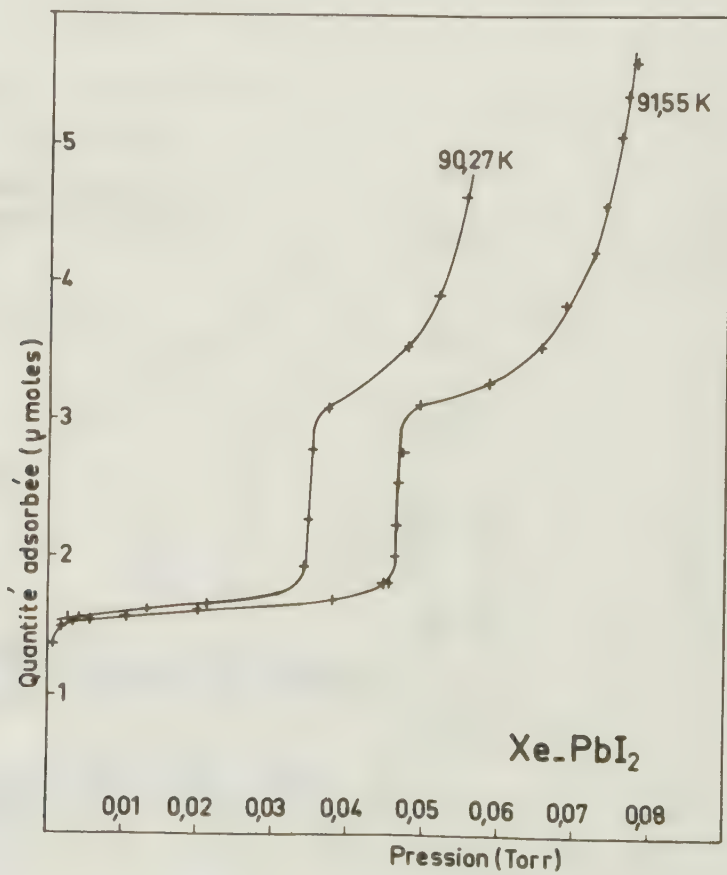


Figure 821 - Isothermes d'adsorption de Xe sur PbI_2 .

TABLEAU 111

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le chlorure de nickel en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
72,57	1,3779	23,80	18,96	- 1,7222	- 1,7229	18,93
73,93	1,3527	32,60	27,43	- 1,5618	- 1,5606	27,50
75,22	1,3295	44,00	38,76	- 1,4116	- 1,4111	38,81
76,87	1,3009	64,50	59,55	- 1,2251	- 1,2268	59,32
77,21	1,2951	69,50	64,65	- 1,1894	- 1,1895	64,64
78,65	1,2714	96,00	91,71	- 1,0376	- 1,0368	91,88

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{644,24}{T} + 7,1541$$

$$\text{Ecart type : } \sigma (644,24) = 1,4 \quad \sigma (7,1541) = 0,018$$

$$T = 75,69 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 2572 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$s^{(1)} = 12,827 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = - 2326 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$s^{(\infty)} = 9,535 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 5,13 \times 5,24 = 26,9$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,106$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,345$$

TABLEAU 111'

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton par le chlorure de nickel en fonction de la température.

Pression corrigée pour une erreur hypothétique de + 1 mm sur h' (voir chapitre 5).

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
72,57	1,3779	23,30	18,47	- 1,7335	- 1,7340	18,45
73,93	1,3527	32,02	26,84	- 1,5712	- 1,5701	26,91
75,22	1,3295	43,32	38,06	- 1,4195	- 1,4192	38,09
76,87	1,3009	63,68	58,69	- 1,2314	- 1,2333	58,44
77,21	1,2951	68,65	63,76	- 1,1955	- 1,1956	63,74
78,65	1,2714	95,00	90,67	- 1,0425	- 1,0415	90,89

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{650,2}{T} + 7,225$$

Ecarts type : $\sigma (650,2) = 1,4$ $\sigma (7,225) = 0,018$

$T = 75,69 \text{ K}$

$u^{(1)} = - 2599 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(1)} = 12,50 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 6,14 \times 4,45 = 27,3$$

$$\frac{\Delta u^{(1)}}{u^{(1)}} = 1 \%$$

$$\frac{\Delta s^{(1)}}{s^{(1)}} = 2,6 \%$$

TABLEAU 112

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le chlorure de nickel en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ p torr) calculé
72,13	1,3864	298,0	295,9	- ,5289	- ,5285	296,1
72,28	1,3834	310,0	308,0	- ,5115	- ,5104	308,7
73,25	1,3651	401,0	399,4	- ,3986	- ,4001	398,0
73,35	1,3634	410,0	408,4	- ,3889	- ,3899	407,5
74,81	1,3367	590,0	589,0	- ,2299	- ,2289	590,3

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{662,91}{T} + 7,8303$$

Ecarts type : $\sigma (602,91) = 3,4$ $\sigma (7,8303) = 0,046$

T = 73,15 K

$u^{(2)} = - 2396 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(2)} = 9,63 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $u^{(\infty)} = - 2343 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(\infty)} = 9,30 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(2)}} = 1,44 \times 1,18 = 1,70$$

$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,023$ $\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,035$

TABLEAU 113

Pression de la troisième marche de l'isotherme d'adsorption
du krypton sur le chlorure de nickel en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
72,13	1,3864	420,6	419,0	-,3778	-,3771	419,7
72,28	1,3834	440,7	438,2	-,3573	-,3591	437,4
73,35	1,3634	575,0	573,8	-,2412	-,2394	576,2
74,81	1,3367	834,8	834,0	-,0788	-,0795	832,7

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{598,67}{T} + 7,923$$

Ecarts type : $\sigma (598,67) = 5,0$ $\sigma (7,923) = 0,067$

T = 73,13 K

$u^{(3)} = - 2376 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(3)} = 9,14 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $u^{(\infty)} = - 2343 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(\infty)} = 9,30 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(3)}} = 1,255 \times 0,920 = 1,15$$

$\frac{u^{(\infty)} - u^{(3)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,014$ $\frac{s^{(3)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = - 0,017$

TABLEAU 121

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du xénon
sur le chlorure de nickel en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
89,01	1,1235	5,85	4,26	-1,3706	-1,3705	4,261
90,00	1,1111	7,30	5,51	-1,2589	-1,2596	5,50
90,43	1,1048	7,97	6,10	-1,2147	-1,2122	6,135
90,66	1,1030	8,44	6,53	-1,1851	-1,1872	6,50
91,42	1,0938	9,90	7,85	-1,1051	-1,1049	7,855

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{894,57}{T} + 7,680$$

$$\text{Ecart type : } \sigma (894,57) = 8,75 \qquad \sigma (7,680) = 0,097$$

$$T = 90,30 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 3645 \text{ cal mol}^{-1} \qquad s^{(1)} = 12,64 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = 3333 \text{ cal mol}^{-1} \qquad s^{(\infty)} = 11,42 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 5,7 \times 1,85 = 10,5$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,094 \qquad \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,107$$

TABLEAU 122

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption du xénon
sur le chlorure de nickel en fonction de la température

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
88,60	1,1287	32,8	30,2	-1,5200	-1,5186	30,30
89,34	1,1193	38,9	36,4	-1,4389	-1,4407	36,25
90,54	1,1045	50,5	48,1	-1,3179	-1,3182	48,07
91,39	1,0942	60,6	58,4	-1,2336	-1,2329	58,50

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{828,05}{T} + 7,828$$

Ecarts type : $\sigma(828,05) = 6,5$ $\sigma(7,828) = 0,072$

T = 89,95 K

$u^{(2)} = - 3342 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(2)} = 11,94 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 $u^{(\infty)} = - 3335 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(\infty)} = 11,40 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(2)}} = 1,04 \times 1,32 = 1,37$$

$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,002$ $\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,047$

TABLEAU 131

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du méthane
sur le chlorure de nickel en fonction de la température

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr)	p (10 ⁻³ torr)	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr	p (10 ⁻³ torr)
77,75	1,2861	129,2	125,4	-0,9017	-0,9004	125,8
76,41	1,3088	95,4	91,1	-1,0405	-1,0419	90,8
75,24	1,3291	72,8	68,0	-1,1675	-1,1684	67,9
74,21	1,3475	57,16	52,0	-1,2840	-1,2831	52,1
72,63	1,3768	39,5	34,2	-1,4660	-1,4658	34,2

$$\log_{10} p^{(1)} \text{ torr} = - \frac{623,3}{T} + 7,116$$

Ecarts type : $\sigma (623,3) = 1,4$ $\sigma (7,116) = 0,025$

T = 75,20 K

$$\log_{10} p^{(\infty)} \text{ torr} = - \frac{512,7}{T} + 7,599$$

$$\log_{10} \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = \frac{110,6}{T} + 0,483$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 29,6 \times 3,04 = 90$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|\Delta u^{(\infty)}|} = 0,21 \qquad s^{(1)} - s^{(\infty)} = + 2,21$$

TABLEAU 211

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le chlorure de cobalt en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
73,06	1,3687	31,50	26,35	-1,5792	-1,5795	26,33
73,86	1,3539	38,00	32,75	-1,4848	-1,4845	32,77
75,42	1,3259	54,6	49,50	-1,3054	-1,3048	49,57
76,49	1,3073	70,3	65,40	-1,1844	1,1854	65,25
78,08	1,2807	100,8	96,60	-1,0150	-1,0147	96,67

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{641,84}{T} + 7,2053$$

Ecarts type : $\sigma (641,84) = 1,0$ $\sigma (7,2053) = 0,014$

$$T = 75,34 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} u^{(1)} &= - 2562,7 \text{ cal mol}^{-1} & s^{(1)} &= 12,57 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ u^{(\infty)} &= - 2328,4 \text{ cal mol}^{-1} & s^{(\infty)} &= 9,505 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 4,8 \times 4,7 = 22,4$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,101 \qquad \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,322$$

TABLEAU 212

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le chlorure de cobalt en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p(10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p(10 ⁻³ torr) calculé
71,88	1,3912	294,3	292,2	-,5343	-,5343	291,5
72,19	1,3853	317,3	315,3	-,5013	-,5001	316,2
73,80	1,3550	481,2	479,8	-,3189	-,3191	479,6

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{597,3}{T} + 7,774$$

$$\text{Ecart type } \sigma(597,3) = 5,8 \qquad \sigma(7,774) = 0,08$$

$$T = 72,61 \text{ K}$$

$$u^{(2)} = - 2372 \text{ cal mol}^{-1} \qquad s^{(2)} = 9,78 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = - 2346 \text{ cal mol}^{-1} \qquad s^{(\infty)} = 9,26 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 1,2 \times 1,3 = 1,57$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,011 \qquad \frac{s^{(\infty)} - s^{(2)}}{s^{(\infty)}} = 0,057$$

TABLEAU 311

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le chlorure ferreux en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
71,82	1,3923	26,50	21,48	-1,6680	-1,6673	21,51
74,38	1,3444	49,00	43,77	-1,3588	-1,3596	43,69
76,31	1,3104	77,10	72,38	-1,1404	-1,1412	72,24
78,32	1,2768	122,30	118,5	-0,9263	-1,9254	118,7

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{642,34}{T} + 7,276$$

Ecarts type : $\sigma (642,34) = 1,3$ $\sigma (7,276) = 0,018$

$T = 75,13 \text{ K}$

$u^{(1)} = - 2566 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(1)} = 12,23 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$u^{(\infty)} = - 2330 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(\infty)} = 9,48 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 4,85 \times 4,00 = 19,4$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,101$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = ,290$$

TABLEAU 312

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le chlorure ferreux en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
71,78	1,3932	305,8	304,0	-,5171	-,5178	303,5
73,09	1,3680	430,0	428,0	-,3683	-,3673	429,2
74,80	1,3368	661,0	660,0	-,1805	-,1811	659,0

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{597,05}{T} + 7,800$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(597,05) = 3,9 \quad \sigma(7,800) = 0,053$$

$$T = 73,21 \text{ K}$$

$$u^{(2)} = -2368 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(2)} = 9,71 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = -2343 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(\infty)} = 9,31 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 1,19 \times 1,22 = 1,45$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,011$$

$$\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,043$$

TABLEAU 313

Pression de la troisième marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le chlorure ferreux en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p(10 ⁻³ torr) non corrigé	p(10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p(10 ⁻³ torr) calculé
71,78	1,3932	402,6	401,0	-0,3969	-0,3958	402,0
73,03	1,3693	562,2	561,0	-0,2510	-0,2529	559,0
74,80	1,3368	872,8	872,0	-0,0595	-0,0587	874,0

$$\log_{10}p \text{ torr} = - \frac{597,7}{T} + 7,931$$

Ecarts type : $\sigma (597,7) = 6,0$ $\sigma(7,931) = 0,08$

T = 73,18 K

$u^{(3)} = - 2372 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(3)} = 9,11 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$u^{(\infty)} = - 2343 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(\infty)} = 9,31 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 1,2 \times \frac{1}{1,1} = 1,1$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,012 \qquad \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = - 0,021$$

TABLEAU 321

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du xénon
sur le chlorure ferreux en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
91,37	1,0945	14,72	12,36	-1,9080	-1,9076	12,37
90,28	1,1076	11,79	9,58	-2,0186	-2,0195	9,56
89,35	1,1192	9,65	7,60	-2,1192	-2,1187	7,61

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{854,83}{T} + 7,4485$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(854,8) = 6,6 \quad \sigma(7,448) = 0,073$$

$$T = 90,33 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = -3463 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(1)} = 13,70 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = -3333 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(\infty)} = 11,42 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 2,1 \times 3,1 = 6,5$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,039 \quad \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,200$$

TABLEAU 511

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le chlorure de cadmium en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
75,03	1,3327	43,01	37,8	-1,4225	-1,4216	37,88
79,83	1,2527	133,0	129,3	-0,8884	-0,8872	129,7
83,93	1,1915	337,6	335,7	-0,4740	-0,4784	332,3
86,51	1,1559	578,3	577,0	-0,2388	-0,2406	574,6
88,57	1,1291	869,0	868,2	-0,0614	-0,0615	868,0
88,79	1,1262	901,8	901,0	-0,0453	-0,0422	907,4
89,52	1,1171	1042,0	1041,3	+0,0176	0,0186	1044,0

$$\log_{10}p \text{ torr} = - \frac{668,0}{T} + 7,481$$

Ecarts type : $\sigma (668,0) = 1,4$ $\sigma (7,481) = 0,016$

$$T = 84,28 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 2628 \text{ cal mol}^{-1} \qquad s^{(1)} = 11,87 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = - 2267 \text{ cal mol}^{-1} \qquad s^{(\infty)} = 10,27 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 9,2 \times 2,2 = 20,5$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,164 \qquad \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,156$$

TABLEAU 512

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le chlorure de cadmium en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
72,66	1,3762	302,0	299,9	-,5230	-,5241	299,2
73,42	1,3620	364,0	362,2	-,4411	-,4395	363,5
75,03	1,3327	545,0	543,8	-,2646	-,2651	543,7

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{595,28}{T} + 7,668$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(595,28) = 6,2 \quad \sigma(7,668) = 0,085$$

$$T = 73,69 \text{ K}$$

$$u^{(2)} = - 2359 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(2)} = 10,32 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = - 2339 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(\infty)} = 9,36 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(2)}} = 1,15 \times 1,62 = 1,86$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,008 \quad \frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,103$$

TABLEAU 521

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du xénon
sur le chlorure de cadmium en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
89,13	1,1219	9,83	7,76	-2,1101	-2,1099	7,764
90,74	1,1021	13,84	11,51	-1,9389	-1,9395	11,50
91,34	1,0948	15,67	13,27	-1,8771	-1,8767	13,28

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{860,80}{T} + 7,5474$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(860,80) = 3,8 \quad \sigma(7,5474) = 0,042$$

$$T = 90,39 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = -3490 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(1)} = 13,25 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = -3332 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(\infty)} = 11,43 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 2,4 \times 2,5 = 6,0$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,047 \quad \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,159$$

TABLEAU 521'

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du xénon
sur le chlorure de cadmium en fonction de la température.

Pression corrigée pour une erreur hypothétique
de 1 mm sur h' (voir chapitre 5).

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
89,13	1,1219	9,51	7,46	-2,1273	-2,1271	7,46
90,74	1,1021	13,46	11,14	-1,9531	-1,9538	11,12
91,34	1,0948	15,27	12,87	-1,8904	-1,8899	12,89

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{875,3}{T} + 7,693$$

$$\text{Ecart type : } \sigma(875,3) = 4,4 \quad \sigma(7,693) = 0,049$$

$$T = 90,39$$

$$u^{(1)} = -3557 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(1)} = 12,58 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 4,5 \times 1,40 = 6,20$$

$$\frac{\Delta u^{(1)}}{u^{(1)}} = 1,9 \% \quad \frac{\Delta s^{(1)}}{s^{(1)}} = 5,2 \%$$

TABLEAU 522

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption de xénon
sur le chlorure de cadmium en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
89,13	1,1219	41,05	38,55	-1,4140	-1,4140	38,55
90,74	1,1021	58,66	56,40	-1,2487	-1,2489	56,38
91,34	1,0948	67,00	64,85	-1,1881	-1,1880	64,86

$$\log_{10}p \text{ torr} = - \frac{833,84}{T} + 7,9409$$

Ecarts type : $\sigma (833,84) = 1,0$ $\sigma (7,9409) = 0,011$

$$T = 90,39 \text{ K}$$

$$u^{(2)} = - 3367 \text{ cal mol}^{-1} \qquad s^{(2)} = 11,45 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = - 3332 \text{ cal mol}^{-1} \qquad s^{(\infty)} = 11,43 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(2)}} = 1,2 \times 1,01 = 1,2$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,010 \qquad \frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,002$$

TABLEAU 541

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption de l'argon
sur le chlorure de cadmium en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (cm d'huile)	p(torr)	$\log_{10} p$ torr	$\log_{10} p$ torr calculé 4 points	p (torr) calculé 4 points	p (torr) calculé 5 points
71,76	1,3935	2,25	1,438	0,1578	,1577	1,438	1,437
73,68	1,3572	3,57	2,282	0,3583	,3584	2,282	2,282
75,63	1,3223	5,57	3,560	0,5514	,5515	3,560	3,562
77,33	1,2932	8,07	5,158	0,7125	,7524	5,157	5,162
79,25	1,2619	12,05	7,702	0,8866			7,693

$$\log_{10} p^{(1)} = - \frac{553,1}{T} + 7,865$$

$$\text{Ecart types : } \sigma(553,1) = 0,15 \quad \sigma(7,865) = 0,002$$

$$T = 74,5 \text{ K}$$

$$\log_{10} p^{(\infty)} \text{ torr} = - \frac{413,5}{T} + 7,646$$

$$\log_{10} \frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = \frac{139,6}{T} - 0,219$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 72,6 \times \frac{1}{1,66} = 43,9$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|\Delta u^{(\infty)}|} = 0,34 \quad s^{(1)} - s^{(\infty)} = -1,00$$

TABLEAU 611

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption en krypton
sur le bromure de cadmium en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
91,98	1,0871	894,8	894,0	-,0487	-,0484	894,5
89,91	1,1122	594,1	593,0	-,2270	-,2270	593,0
89,08	1,1226	501,3	500,0	-,3010	-,3010	500,0
87,74	1,1397	381,2	379,2	-,4211	-,4226	378,0
87,12	1,1478	333,5	331,7	-,4793	-,4802	330,4
87,09	1,1482	329,8	328,0	-,4841	-,4831	328,8
86,99	1,1495	323,3	321,4	-,4930	-,4923	321,9
86,42	1,1571	286,1	284,0	-,5467	-,5464	284,2
* 84,32	1,1860	173,6	170,6	-,7680		

$$\log_{10}p \text{ torr} = - \frac{711,3}{T} + 7,684$$

Ecarts type : $\sigma (711,3) = 1,4$ $\sigma (7,684) = 0,016$

$T = 88,26$

$u^{(1)} = - 2816,5 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(1)} = 11,165 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$u^{(\infty)} = - 2239 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(\infty)} = 10,59 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 26,9 \times 1,33 = 35,9$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,258$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,054$$

* Ce point s'écartant notablement de la droite de régression, il n'en a pas été tenu compte dans les calculs.

TABLEAU 612

Pression de la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le bromure de cadmium en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
76,03	1,3153	697,6	696,6	-,1570	-,1567	697,1
74,67	1,3392	503,0	501,7	-,2996	-,3001	501,1
73,06	1,3688	333,3	331,4	-,4797	-,4778	332,8
73,00	1,3699	331,0	329,1	-,4827	-,4844	327,8

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{600,0}{T} + 7,736$$

$$\text{Ecart type : } \sigma (600,0) = 4,1 \quad \sigma (7,736) = 0,055$$

$$T = 74,17 \text{ K}$$

$$u^{(2)} = - 2378 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(2)} = 10,06 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = - 2336 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(\infty)} = 9,40 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(2)}} = 1,33 \times 1,39 = 1,85$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(2)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,018$$

$$\frac{s^{(2)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,070$$

TABLEAU 613

Pression de la troisième marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur le bromure de cadmium en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
75,79	1,3195	1070	1070	0,0294	,0285	1068
74,23	1,3472	732,0	731,1	-,1360	-,1349	733,0
73,06	1,3688	544,9	543,7	-,2646	-,2624	546,5
73,00	1,3699	540,2	539,0	-,2684	-,2688	538,5
72,45	1,3803	471,0	469,6	-,3283	-,3302	467,5

$$\log_{10}p \text{ torr} = - \frac{589,9}{T} + 7,813$$

Ecarts type : $\sigma (589,9) = 3,9$ $\sigma (7,813) = 0,053$

$T = 73,69 \text{ K}$

$u^{(3)} = - 2334 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(3)} = 9,68 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$u^{(\infty)} = - 2339 \text{ cal mol}^{-1}$ $s^{(\infty)} = 9,36 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(3)}} = 0,97 \times 1,18 = 1,14$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(3)}}{|u^{(\infty)}|} = - 0,002$$

$$\frac{s^{(3)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,034$$

TABLEAU 711

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur l'iode de cadmium en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
86,04	1,1622	176,5	173,5	-,7607	-,7615	173,2
87,36	1,1447	234,5	232,0	-,6345	-,6340	232,3
88,79	1,1262	318,4	316,5	-,4996	-,4986	317,2
91,39	1,0941	544,7	543,5	-,2648	-,2655	542,6

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{728,4}{T} + 7,704$$

$$\text{Ecart type : } \sigma (728,4) = 2,2 \quad \sigma (7,704) = 0,025$$

$$T = 88,35 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 2894 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(1)} = 11,08 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = - 2238 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(\infty)} = 10,60 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 41,8 \times 1,27 = 53,1$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,293 \quad \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,045$$

TABLÉAU 811

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur l'iodure de plomb (produit commercial) en fonction de la température.

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p (torr) calculé	p (10 ⁻³ torr) calculé
85,96	1,1634	244,7	242,3	-,6157	-,6158	242,2
87,21	1,1466	316,6	314,7	-,5021	-,5017	315,0
88,72	1,1271	429,4	427,9	-,3687	-,3692	427,4
* 89,28	1,1200	484,8	483,5	-,3156		
91,62	1,0915	746,7	745,8	-,1274	-,1273	746,0

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{679,5}{T} + 7,289$$

$$\text{Ecart type : } \sigma (679,5) = 0,9 \quad \sigma (7,289) = 0,010$$

$$T = 88,33 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 2671 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(1)} = 12,98 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = - 2239 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(\infty)} = 10,60 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{s^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 11,7 \times 3,3 = 38,7$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,193$$

$$\frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,224$$

* Ce point s'écartant notablement de la droite de régression, il n'en a pas été tenu compte dans les calculs.

TABLEAU 812

Pression de la première marche de l'isotherme d'adsorption du krypton
sur l'iodure de plomb (produit préparé par précipitation dans une
solution aqueuse refroidie) en fonction de la température .

T Kelvin	100/T	p (10 ⁻³ torr) non corrigé	p (10 ⁻³ torr) corrigé	log ₁₀ p torr	log ₁₀ p torr calculé	p(10 ⁻³ torr) calculé
* 72,18	1,3854	10,6	7,3	-2,1367		
* 77,51	1,2902	39,4	34,2	-1,4660		
84,57	1,1824	184,9	182,0	-,7399	-,7377	183,0
84,69	1,1807	191,1	188,3	-,7252	-,7262	187,8
87,71	1,1401	357,7	356,0	-,4486	-,4513	353,8
89,01	1,1234	461,4	460,0	-,3372	-,3382	459,0
90,00	1,1111	553,8	552,8	-,2574	-,2549	556,2

$$\log_{10} p \text{ torr} = - \frac{677,0}{T} + 7,268$$

$$\text{Ecart type : } \sigma (677,0) = 4,0 \quad \sigma (7,268) = 0,045$$

$$T = 87,15 \text{ K}$$

$$u^{(1)} = - 2665 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(1)} = 13,01 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$u^{(\infty)} = - 2247 \text{ cal mol}^{-1} \quad s^{(\infty)} = 10,50 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{p^{(\infty)}}{p^{(1)}} = 11,1 \times 3,5 = 39,1$$

$$\frac{u^{(\infty)} - u^{(1)}}{|u^{(\infty)}|} = 0,186 \quad \frac{s^{(1)} - s^{(\infty)}}{s^{(\infty)}} = 0,239$$

* Dans le calcul des coefficients de la droite de régression il n'a pas été tenu compte de ces points correspondant à des températures trop écartées de la température moyenne.

Transmission de la fréquence maximale de l'absorption de l'ion Cu^{2+} en fonction de la température de la solution. Les données ont été obtenues à partir de la courbe de transmission de l'ion Cu^{2+} en fonction de la température de la solution.

Température (°C)	Fréquence maximale (cm ⁻¹)	Fréquence maximale (cm ⁻¹)	Fréquence maximale (cm ⁻¹)	Fréquence maximale (cm ⁻¹)	Fréquence maximale (cm ⁻¹)	Fréquence maximale (cm ⁻¹)
20,00	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111
30,00	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111
40,00	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111
50,00	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111
60,00	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111
70,00	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111
80,00	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111
90,00	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111
100,00	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111	15,111

Vu et approuvé

Orsay, le 11 mai 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
d'Orsay

G. POITOU

